



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224 717

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 06 80
(21) (PV 4605-80)

(51) Int. Cl.³

C 09 J 3/14
// C 09 J 5/04

(40) Zveřejněno 27 05 83
(45) Vydáno 01 08 85

(75)

Autor vynálezu POPOVA GALINA LEONIDOVNA,
GAVRJUŠENKO NIKOLAJ SVIRIDOVICH,
VOROBEJEVA LJUDMILA ALEXEJEVNA,
STOLJAR ARKADIJ DAVIDOVICH,
(SSSR)

DROZDOVA GALINA PAVLOVNA,
ŠAŠKOVA VALENTINA TROFIMOVNA,
KRUKOVSKAJA NADĚŽDA ILINIČNA,
BORODKIN ALEXANDR ALEXANDROVICH, MOSKVA

(54)

Směs na bázi oligokarbonátmethakrylátů k utěsnění a stmelení spojů

1

Vynález se týká polymerovatelných směsí na bázi oligokarbonátmethakrylátů, které jsou tvrditelné bez přístupu vzdušného kyslíku, k utěsnění a stmelení spojů.

Vynález najde široké uplatnění při stavbě a opravách letadel, při výrobě a opravách vozidel, lodí a zemědělských strojů k zajištění a hermetizaci šroubových, válcových a přírubových spojů, které jsou vystaveny provozním teplotám v rozmezí od -60°C do $+150^{\circ}\text{C}$ za vibrací a za přetlaku nebo za normálního tlaku, jakožto i ve vakuu.

Je známo používat při hermetickém spojování závitových dílců směsí, které jako základní složku schopnou polymerace obsahují vysoce čisté dimethakryláty různých glykolů a bis-fenolů, tzv. polyesterakryláty.

Avšak výroba těchto sloučenin a zejména jejich dodatečné čištění jsou velmi náročné na spotřebu energie a materiálů, což má za následek zvýšení vlastních nákladů polyesterakrylátů, a tedy i směsí na jejich bázi (A. A. Berlin a kol.: Polyesterakryláty, nakl. Nauka, Moskva, 1967).

Vývoj nových oligomerů schopných polymerace, tj. oligokarbonát(meth)akrylátů (autorské osvědčení SSSR č. 215 497, patentový spis USA č. 3 716 571), které se od polyesterakrylátů liší jednoduchou technologií, vysokou mechanickou pevností a poměrně nízkými vlastními náklady, umožnil vytvořit nový směr v oblasti spojování protiploch pomocí polymerovatelných směsí.

V autorském osvědčení SSSR č. 517 210 se popisuje spojování protiploch pomocí polymerovatelné směsi, která obsahuje 100 hmotnostních dílů směsi (1 : 3) bis-(methakryloxyethyl-
karbonát)tetraethylglykolu s bis-(methakryloxyethylkarbonát)difenylolpropanem, 0, 5 až 1, 0 hmotnostní díl benzoylperoxidu, 0, 03 až 0, 05 hmotnostního dílu ferrocenu a 0, 03 hmotnostního dílu bis-(5-methyl-3-terc.butyl-2-oxyfenyl)-methanu, jakožto inhibitoru.

Přitom se odděleně na každou z protiploch nanese benzoylperoxid a ferrocen, rozpustěné v uvedené směsi oligokarbonátakrylátů, načež se pak protiplochy k sobě přitisknou.

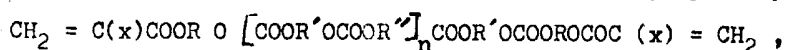
Doba zpracovatelnosti těchto směsí se řídí dobou skladovatelnosti roztoku, obsahujícího benzoylperoxid a činí při teplotě 20 °C 6 měsíců, takže za provozních podmínek není možno udržovat dostatečné množství směsi.

V době, kdy se protiplochy, na nichž jsou nanесeny roztoky benzoylperoxidu a ferrocenu v oligomeru, vzájemně dotýkají, vznikne v místě styku protiploch tvrdý polymer, který zajišťuje 100%ní styk, poněvadž vyplní všechny nerovnosti protiploch. Tento polymer zajišťuje vysokou pevnost při kmitavém namáhání a odolnost proti vysokým tlakům v případě šroubového spojení. Přitom však vzniká tak pevné spojení, že je v případě potřeby nelze uvolnit. Této směsi se proto používá jen tehdy, když se má vytvořit nerozebíratelné spojení. V praxi se však musí vytvářet kromě nerozebíratelných i rozebíratelná spojení.

Důležitým parametrem, charakterizujícím směs, je doba vytvrzování, tj. doba, po jejímž uplynutí již jeden z protikusů nelze posunout vůči druhému protikusu. Zkrácení doby vytvrzování umožňuje zkrátit časový interval před následnou operací, které se výrobek má podrobit. Uvedená směs se vyznačuje dobou vytvrzování v rozmezí od 0, 25 do 0, 5 hodiny.

Je rovněž znám způsob spojování protiploch, spočívající v tom, že se na jednu z protiploch nanese směs, obsahující 98 hmotnostních dílů oligomeru s koncovými polymerovatelnými akrylovými skupinami, 0, 02 až 0, 03 hmotnostního dílu inhibitoru, 0, 2 hmotnostní díly změkčovadla a urychlovače rozkladu iniciátoru polymerace a na druhou protiplochu pak směs, obsahující 0, 025 až 0, 5 hmotnostního dílu iniciátoru polymerace, načež se protiplochy uvedou do styku (patentový spis USA č. 4 076 742).

Jako oligomery se používají nenasycené estery kyseliny akrylové, obecného vzorce



kde x znamená vodík, methylovou skupinu nebo halogen,

R znamená zbytek glykolu nebo bisfenolu,

R' znamená zbytek glykolu nebo bisfenolu nebo polyolu,

R'' znamená alkylový nebo akrylový zbytek a

n znamená 0 nebo ≥ 1 .

Jako inhibitoru se používá bis(5-methyl-3-terc.butyl-2-oxyfenyl)methanu, jako iniciátoru polymerace benzoylperoxidu, jako urychlovače rozkladu iniciátoru polymerace ferrocenu a jako změkčovadla oktylmethakrylátu.

Jakost směsi je vyjádřena fyzikálními a mechanickými vlastnostmi, dobou zpracovatelnosti a dobou vytvrzování.

U většiny směsí se fyzikální a mechanické vlastnosti charakterizují třecím momentem,

kteřý vzniká při uvolňování matice a měří se v N . m (kg.cm). Maximální třecí moment v případě uvedené směsi činí 53, 94 až 63, 74 N . m (550 až 650 kg.cm), takže není možno provést demontáž těchto spojení.

Dobou zpracovatelnosti se rozumí doba skladovatelnosti v polyethylenovém balení v přítomnosti vzdušného kyslíku při teplotě 20 °C. Doba skladovatelnosti známé směsi činí 6 měsíců, což ztěžuje její uchovávání.

Doba vytvrzování uvedené směsi je v rozmezí od 1 do 5 minut. Známého způsobu spojování nelze použít v případě, že dílce, jež se mají spojit, se později mají opět rozpojit.

Podnětem k vynálezu byl úkol, nalézt takovou polymerovatelnou směs pro spojování protiploch, která umožňuje rozpojení spojených dílců.

Tento úkol se podle vynálezu řeší směsí na bázi oligokarbonátmethakrylátů k utěsnění a stmelení spojů, obsahující bis-(5-methyl-3-terc. butyl-2-oxyfenyl)methan, ferrocen, benzoylperoxid, kterážto směs se vyznačuje tím, že sestává ze dvou dílčích směsí, z nichž jedna obsahuje 0, 148 až 4, 8 hmotnostního dílu benzoylperoxidu, 0, 7 až 19, 0 hmotnostních dílů kopolymeru butylmethakrylátů s amidem kyseliny methakrylové a 100 hmotnostních dílů organického rozpouštědla, a druhá obsahuje 100 hmotnostních dílů oligokarbonátmethakrylátů, 0, 03 až 0, 12 hmotnostního dílu bis-(5-methyl-3-terc. butyl-2-oxyfenyl)methanu, 0, 0025 až 0, 15 hmotnostního dílu ferrocenu a 1, 0 až 7, 0 hmotnostních dílů kysličníku křemičitého s azbestem.

Při používání směsi podle vynálezu se postupuje tak, že při spojování protiploch se na jednu z těchto protiploch nanese vrstva první z obou uvedených dílčích směsí, která obsahuje oligokarbonátmethakrylát, bis-(5-methyl-3-terc. butyl-2-oxyfenyl)methan a ferrocen, a na druhou protiplochu se nanese vrstva druhé z uvedených dílčích směsí, která obsahuje benzoylperoxid, kopolymer butylmethakrylátů s amidem kyseliny methakrylové a organické rozpouštědlo, načež se protiplochy k sobě přitisknou. Důležité při tomto postupu použití uvedené směsi je, že se na protiplochu nanese nejprve dílčí směs obsahující benzoylperoxid, kopolymer butylmethakrylátů s amidem kyseliny methakrylové a organické rozpouštědlo, kterážto dílčí směs se ponechá po dobu postačující k odstranění organického rozpouštědla.

Doba zpracovatelnosti obou směsí činí alespoň 1 rok a šroubová spojení, získaná pomocí směsi podle vynálezu, mají vysokou nepropustnost (těsnost) až 53, 94 MPa (550 kp/cm²), jakož i odolnost proti kmitavému namáhání v rozmezí 20 až 2 000 Hz a proti přetížení až 50 "g" a umožňují úpravu maximálního krouticího momentu v rozmezí od 9, 80 do 49, 03 N.m (100 až 500 kg.cm).

Jiné spoje (válcové a přírubové) se vyznačují stejně vysokými parametry při zkouškách posuvu a nepropustnosti (těsnosti) provedených se speciálně zhotovenými modely z oceli, ze slitin hliníku a ze slitin hořčíku.

Aby se dosáhlo uvedeného účinku, je podle vynálezu účelné použít směsi, sestávající z 0, 125 až 4, 8 hmotnostních dílů benzoylperoxidu, 0, 6 až 19, 0 hmotnostních dílů kopolymeru butylmethakrylátů s amidem kyseliny methakrylové, 100 hmotnostních dílů organického rozpouštědla, a směsi, u níž na 100 hmotnostních dílů oligokarbonátmethakrylátů připadá 0, 03 až

0, 12 hmotnostních dílů bis-(5-methyl-3-terc.butyl-2-oxyfenyl)methanu, 0, 0025 až 0, 15 hmotnostního dílu ferrocenu a 1, 0 až 7, 0 hmotnostních dílů kysličníku křemičitého nebo směsi kysličníku křemičitého s azbestem.

Další cíle a výhody vynálezu jsou patrné z dále uvedeného podrobného popisu postupu při vzájemném spojování protiploch a z příkladů provedení.

Pro spojování protiploch, například šroubových spojení nebo válcových povrchů, se navrhuje použít směsi na bázi polymerovatelných oligokarbonátakrylátů, a to na bázi bis-(methakryloxyethylenkarbonát)diethylenglykolu nebo bis-(methakryloxyethylenkarbonát)difenylolpropanu, nebo směsi uvedených oligomerů.

Jako složky iniciační soustavy obsahuje navrhovaná směs benzoylperoxid a ferrocen, poněvadž tyto sloučeniny jsou stále při skladování.

Vzhledem k velmi vysoké reaktivnosti však tyto látky nemohou být obsaženy v tomtéž roztoku. Směs obsahující benzoylperoxid a ferrocen, má proto sestávat ze dvou roztoků, přičemž jeden z roztoků má obsahovat benzoylperoxid a druhý roztok pak ferrocen.

Provedené pokusy ukázaly, že přidavek benzoylperoxidu k oligomeru vyvolává předčasnou polymeraci směsi během skladování tvorbou radikálů při spontánním odbourávání benzoylperoxidu, což má za následek podstatné zkrácení doby zpracovatelnosti (asi 6 měsíců). Kromě toho se ukázalo, že benzoylperoxid je možno uchovávat v rozpouštědle po dlouhou dobu (alespoň 1 rok). Roztok ferrocenu v uvedené oligomeru lze při normální teplotě uchovávat několik roků.

Benzoylperoxid je rozpustný v acetonu, xylenu, butylacetátu a chloroformu. Benzoylperoxid, který je přítomen v roztoku, se nanáší na jeden nebo oba povrchy dílců, které se mají spojit, ponořením těchto dílců do roztoku nebo nanesením par roztoku na tyto dílce. Po odpaření rozpouštědla zůstává na povrchu dílce tenká vrstva práškového benzoylperoxidu. Nanese-li se na takovýto povrch roztok ferrocenu v oligomeru, dojde k reakci mezi benzoylperoxidem a ferrocenem, čímž vzniknou volné radikály. Volné radikály působí na dvojné vazby polyesterů a vyvolávají polymeraci.

Nanášení benzoylperoxidu v organickém rozpouštědle na protiplochu je spojeno s nevýhodou, že tenká vrstva práškového benzoylperoxidu může být s povrchu snadno setřena a může se, například při dopravě dílců, úplně odrolit.

Aby byl benzoylperoxid k povrchu dílce pevně připoután, navrhuje se použít roztoku, obsahujícího kromě benzoylperoxidu kopolymer butylakrylátu s amidem kyseliny methakrylové.

Po odpaření rozpouštědla zůstane na povrchu dílce tenká polymerní vrstva nasycená benzoylperoxidem, která pevně leže k povrchu dílce.

Pokusy ukázaly, že se rozpojení vytvořeného spoje ulehčí přidáním uvedeného kopolymery, poněvadž kohezní síla kopolymery je menší než kohezní síla polymeru vzniklého z oligokarbonátakrylátu. Při uvolňování, například, šroubových dílců bylo spojení rozlomeno ve vrstvě kopolymery.

Podle koncentrace kopolymery v roztoku se řídí tloušťka vrstvy na povrchu dílce; to má významný vliv na pevnost spojení (9, 80 až 49, 93 N. m, tj. 100 až 500 kg. m.).

Během vývoje bylo zjištěno, že benzoylperoxid, obsažený ve vrstvě, si podržuje své

vlastností po dlouhou dobu (alespoň jeden rok). To umožňuje nanášet roztok benzoylperoxidu v kombinaci s kopolymerem na protiplochy dlouho před sestavením dílců.

Bylo dokázáno, že kombinace acetonu, butylacetátu a xylenu v poměru 28, 1 : 31, 3 : 40, 6 hmotnostního dílu vyhovuje nejlépe. Je-li nutno snížit nebezpečí požáru, použije se jako rozpouštědla chloroformu.

Výše popsaných vlastností se dosáhne tehdy, když se použije benzoylperoxidu v hmotnostním množství od 0, 148 do 4, 73 hmotnostního dílu na 100 hmotnostních dílů rozpouštědla (nebo směsi rozpouštědel). Snížením koncentrace benzoylperoxidu už ne lze dosáhnout daných rychlostí polymerace po dlouhém uchovávání dílců s nanesenou vrstvou. Zvýšení koncentrace benzoylperoxidu vyvolá takovou rychlost polymerace, při níž je sestavení spoje ztíženo.

Množství kopolymeru butylmethakrylátu s amidem kyseliny methakrylové je omezeno na 0, 71 až 18, 96 hmotnostního dílu na každých 100 hmotnostních dílů rozpouštědla. Snížení množství kopolymeru vede ke vzniku nerovnoměrné vrstvy, zvýšení množství kopolymeru na 16 hmotnostních dílů však způsobí značné zvýšení viskozity roztoku, ztíží nanášení roztoku na protiplochu a prodlouží rovněž dobu, potřebnou pro odpaření rozpouštědla.

Množství ferrocenu, vneseného na každých 100 hmotnostních dílů oligokarbonátmethakrylátu, je v rozmezí od 0, 0025 do 0, 15 hmotnostního dílu. Snížení koncentrace ferrocenu pod uvedenou mez způsobuje značné snížení pevnosti spojení dílců, zatímco zvětšení koncentrace nad uvedenou mez vlastností směsi nezlepšuje.

Ve strojírenské praxi je pro spojování dílců s proměnlivou vůlí zapotřebí směsí o různé viskozitě. Přitom je nutno dbát, že viskozita nesmí překážet vyplnění vůle mezi dílci a zároveň musí zabránit vytékání směsi z mezery mezi dílci. Toho je možno dosáhnout tím, že se do oligomeru přidají anorganická plniva, tj. kysličník křemičitý - Aerosil nebo směs (1 : 1) Aerosilu s azbestem v množství od 1 do 7 hmotnostních dílů na každých 100 hmotnostních dílů oligomeru.

Množství anorganických plniv nad 7 hmotnostních dílů vede k tomu, že směs ztrácí tekutost a nelze ji použít pro účely hermetizace.

Kromě uvedených látek, tj. oligomeru, ferrocenu a anorganického plniva, obsahuje směs podle vynálezu bis-(5-methyl-3-terc.butyl.-2-oxyfenyl)-methan, jakožto inhibitor, a to v množství od 0, 03 do 0, 12 hmotnostního dílu.

Pro spojení protiploch, například pro šroubové, válcové a přírubové spoje, se na jednu z protiploch nanese libovolným vhodným způsobem směs, sestávající z benzoylperoxidu, kopolymeru butylmethakrylátu s amidem kyseliny methakrylové, načež se povrch s nanesenou vrstvou ponechá na vzduchu pod odsávacím při teplotě v rozmezí od 20 do 25 °C po dobu, která postačuje k odstranění organického rozpouštědla, například po dobu 30 minut, čímž se na povrchu vytvoří vrstva, která v sobě pevně zadržuje rovnoměrně rozptýlený benzoylperoxid. Takto zpracovaný dílec je možno uchovávat jeden rok před použitím.

Bezprostředně před tím, než se protiplochy uvedou do styku, se na jednu protiplochu, a to buď na protiplochu s nanesenou vrstvou obsahující benzoylperoxid, nebo na druhou protiplochu nanese vrstva směsi, sestávající z oligomeru, inhibitoru, ferrocenu a Aerosilu nebo

směsi Aerosilu s azbestem. Pak se protíplochy k sobě přitisknou a ponechají k sobě přitisknuté při teplotě místnosti po dobu přibližně 24 hodiny, načež se podrobí zkouškám.

Změny fyzikálních a mechanických vlastností směsí v závislosti na složení směsí se zkouší na dvojicích šroubů o průměru šroubů 10 mm a o výšce matice 8, 5 mm. Povrchy šroubových spojů byly pozinkovány nebo pokadmiovány, přičemž byly získány stejné výsledky.

Doba zpracovatelnosti obou směsí činí alespoň jeden rok a šroubová spojení, dosažená pomocí směsí podle vynálezu, mají vysokou nepropustnost (těsnost) až 53, 94 MPa (550 kg/cm^2), jakož i odolnost proti kmitavému namáhání v rozmezí od 20 do 2 000 Hz a proti přetížení až 50 "g" a umožňují úpravu maximálního krouticího momentu v rozmezí od 9, 80 do 49, 03 N . m (100 až 500 kg . cm).

Jiné spoje (válcové a přírubové spoje) byly zkoušeny na posuv a nepropustnost (těsnost) na speciálně zhotovených modelech z oceli, z hliníkových slitin a hořčíkových slitin.

K lepšímu porozumění vynálezu jsou dále uvedeny příklady jeho konkrétního provedení.

Příklad 1

Ke 100 g směsi acetonu, butylacetátu a xylenu v hmotnostním poměru 28, 1 : 31, 3 : 40, 6 se přidá 1 g benzoylperoxidu a 5 g kopolymeru butylmethakrylátu s amidem kyseliny methakrylové. Vzniklý roztok se rozdělí na dvě části, jedna část roztoku se odloží pro uskladnění a do druhé části roztoku se ponoří pozinkované šrouby, které se pak vyjmou a suší na vzduchu 30 minut až do úplného odstranění rozpouštědel. Část šroubů se pak uloží při teplotě místnosti. Během roku se pak periodicky zkouší na těchto šroubech doba tuhnutí, jakož i pevnost spoje, který vznikne použitím směsi obsahující 100 hmotnostních dílů bis-(methakryloxyethylenkarbonát)diethylenglykolu, 0, 05 hmotnostního dílu ferrocenu, 2, 5 hmotnostního dílu decylmethakrylátu a 1, 0 hmotnostního dílu Aerosilu, a nanesené na matici, jež se pak našroubuje. Jako kritérium hodnocení pevnosti slouží maximální moment, vznikající při uvolnění matky o 360° . Před prováděním zkoušek se zkušební dílce ponechají 24 hodiny při teplotě místnosti. Výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

parametr	doba uskladnění šroubů (dny)			
	1	30	180	365
doba tuhnutí, minuty	4...6	4...6	4...6	4...6
maximální moment N . m	<u>25, 49</u> 24, 5..31, 4	<u>26, 48</u> 23, 5..33, 3	<u>24, 52</u> 22, 6..27, 5	<u>22, 56</u> 21, 6..29, 4

Ta část vyrobeného kapalného roztoku, jež byla určena k uchování, se na šroubech podrobí zkouškám na dobu tuhnutí, a na maximální krouticí moment. Ukazuje se, že tato doba a pevnost směsi zůstávají v průběhu roku beze změny.

Příklad 2

Do každé z baněk, obsahujících vždy 100 g směsi rozpouštědel, tvořené acetonem, butylacetátem a xylenem v hmotnostním poměru 28, 1 : 31, 3 : 40, 6, se přidá 5 g kopolymeru butylmethakrylátu s amidem kyseliny methakrylové a různé množství benzoylperoxidu. Pak se každý z takto získaných roztoků nanese na pozinkované šrouby tím, že se tyto do roztoku ponoří. Po 30 minutách se na šrouby našroubují matice, na jejichž závitovou část je nanесena vrstva směsi, sestávající ze 100 hmotnostních dílů bis-(methakryloxyethylenkarbonát)tetraethylenglykolu, 0, 05 hmotnostního dílu ferrocenu, 2, 5 hmotnostního dílu decylmethakrylátu a 1 hmotnostního dílu Aerosilu. Vliv množství benzoylperoxidu na dobu tuhnutí a na pevnost šroubového spojení je uveden v tabulce 2.

Tabulka 2

Vliv množství benzoylperoxidu na dobu tuhnutí a na pevnost šroubového spojení.

pří- klad	množství benzoylpe- roxidu g	doba tuhnutí min.	maximální krouticí moment N . m
1	4	nanejvýš 2	39, 23
2	1	2...4	34, 3
3	0, 5	3...6	31, 4
4	0, 25	6...10	27, 5
5	0, 125	8...12	17, 65

Příklad 3

Do každé ze šesti baněk se vnese roztok 1 g benzoylperoxidu ve 100 g směsi acetonu, butylacetátu a xylenu v hmotnostním poměru 28, 1 : 31, 3 : 40, 6. Pak se do každé z těchto šesti baněk přidá různé množství kopolymeru butylmethakrylátu s amidem kyseliny methakrylové. Do výsledných roztoků se ponoří šrouby, které se po vyjmutí z roztoků 30 minut suší při teplotě místnosti. Pak se na ně našroubují matice, na jejichž závitovou část je nanесena vrstva směsi, sestávající ze 100 hmotnostních dílů bis-(methakryloxyethylenkarbonát)difenylolpropanu, 0, 05 hmotnostního dílu ferrocenu, 2, 5 hmotnostního dílu decylmethakrylátu a 1 hmotnostního dílu Aerosilu. Šroubová spojení se po 24 hodinách při teplotě místnosti rozpojí. Výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

Vliv množství kopolymeru butylmethakrylátu s amidem kyseliny methakrylové na pevnost šroubových spojů.

č. po- kusu	množství kopolymeru butylmethakrylátu s amidem kyseliny met- hakrylové, g	maximální krouticí moment N . m	doba tuhnutí min.	doba zpracovatel- nosti
1	16	<u>24, 52</u> 23, 5...25, 5	2...4	alespoň 1 rok
2	10	<u>26, 52</u> 24, 52...27, 46	2...4	alespoň 1 rok
3	5	<u>34, 32</u> 28, 44...35, 30	2...4	alespoň 1 rok
4	2, 5	<u>37, 27</u> 35, 30...37, 76	2...4	alespoň 1 rok
5	1, 25	<u>41, 19</u> 37, 27...42, 18	2...4	alespoň 1 rok
6	0, 6	<u>44, 13</u> 43, 15...45, 11	2...4	alespoň 1 rok

Příklad 4

Připraví se čtyři roztoky. Každý roztok obsahuje 100 hmotnostních dílů bis-(methakryloxy-ethylenkarbonát)diethylenglykol, 0, 05 hmotnostního dílu ferrocenu a 1 hmotností díl Aero-silu. Pak se ke každému roztoku přidá různé množství bis-(5-methyl-3-terc.butyl-2-oxyfenyl)-methanu. Směsi se důkladně promísí a namesou na závitové části matic, které se pak našroubu-jí na šrouby, které byly zpracovány směsí, obsahující 100 g směsi acetonu, butylacetátu a xylenu v hmotnostním poměru 28, 1 : 31, 3 : 40, 6 g benzoylperoxidu a 5 g kopolymeru butyl-methakrylátu s amidem kyseliny methakrylové. Po 24 hodinách při teplotě místnosti se šroubo-vá spojení rozpojí.

Výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4

Vliv množství inhibitoru na pevnost šroubových spojení

č. po- kusu	množství přidaného inhibitoru g	maximální krouticí moment N . m	doba tuhnutí min.
1	0	36, 28	2
2	0, 03	28, 44	4
3	0, 06	13, 79	8
4	0, 09	11, 77	12

Příklad 5

K 50 g bis-(methakryloxyethylenkarbonát)-difenyloolpropanu se přidá 50 g bis-(methakryloxyethylenkarbonát)tetraethylenglykolu, 2 g oktylmethakrylátu a 0, 05 g ferrocenu. Vzniklá směs se míchá až do úplného rozpuštění složek a nanese se na závitovou část víka nádob na modely, které umožňují zkoušet těsnost šroubového spojení. Na závitovou část nádoby se nanese směs, která obsahuje 100 g směsi acetonu, butylacetátu a xylenu v hmotnostním poměru 28, 1 : 31, 3 : 40, 6 g benzoylperoxidu a 5 g kopolymeru butylmethakrylátu s amidem kyseliny methakrylové a ponechá se na vzduchu 30 minut k odstranění rozpouštědla.

Po našroubování víka a ponechání po dobu 24 hodin na vzduchu při teplotě 20 °C se nádoba zkouší na těsnost vzduchem o tlaku 53, 94 MPa. Všechny zkoušené nádoby byly vzduchotěsné. Doba tuhnutí u pozinkovaných šroubů s nanesenou výše uvedenou směsí je 8 minut. Maximální krouticí moment po 24 hodinách ponechání spoje při teplotě 20 °C je 29, 42 N . m.

Příklad 6

Připraví se dva roztoky. Prvý roztok obsahuje 0, 0025 hmotnostního dílu ferrocenu ve 100 hmotnostních dílech bis-(methakryloxyethylenkarbonát)diethylenglykolu a druhý roztok obsahuje 0, 15 hmotnostního dílu ferrocenu ve 100 hmotnostních dílech bis-(methakryloxyethylenkarbonát)diethylenglykolu. Získané směsi se nanese na šrouby, na nichž je nanese vrstva směsi, obsahující 100 g směsi acetonu, butylacetátu a xylenu v hmotnostním poměru 28, 1 : 31, 3 : 40, 6 g benzoylperoxidu a 5 g kopolymeru butylmethakrylátu s amidem kyseliny methakrylové. Doba tuhnutí prvního roztoku je 30 minut a maximální krouticí moment po 24 hodinách je 9, 80 N . m. Doba tuhnutí druhého roztoku je v rozmezí od 2 do 4 minut a maximální krouticí moment je 39, 2 N . m.

Příklad 7

Připraví se dva roztoky. Prvý roztok obsahuje 100 hmotnostních dílů bis-(methakryloxyethylenkarbonát)diethylenglykolu, 0, 15 hmotnostního dílu ferrocenu a 1 hmotnostní díl Aerosilu. Druhý roztok obsahuje 100 hmotnostních dílů bis-(methakryloxyethylenkarbonát)diethylenglyko-

Získané směsi se nanese na šrouby, na nichž je nanesena vrstva směsi, podobné směsi popsané v příkladu 3 (tabulka 2, bod 1). Doba tuhnutí prvního i druhého roztoku je v rozmezí od 2 do 4 minut. Maximální krouticí moment pro první roztok je 41, 19 N . m a pro druhý roztok 29, 42 N . m.

Příklad 8

Ke 100 g methylenchloridu (o měrné hmotnosti 1, 30 g/cm³) se přidá 1 g benzoylperoxidu a 5 g kopolymeru butylmethakrylátu s amidem kyseliny methakrylové.

Do vzniklého roztoku se ponoří pozinkované šrouby. Po vyjmutí šroubů a jejich ponechání na vzduchu po dobu 30 minut se na ně našroubují matice, které byly zpracovány směsí, obsahující 100 hmotnostních dílů bis-(methakryloxyethylenkarbonát)diethylenglykolu, 0, 05 hmotnostního dílu ferrocenu, 2, 5 hmotnostního dílu decylmethakrylátu a 1, 0 hmotnostního dílu Aerosilu. Po 24 hodinách se šroubová spojení zkouší na rozpojení. Výsledky zkoušek odpovídají výsledkům uvedeným v tabulce 1.

Uvedené příklady dokládají, že doba zpracování směsi je dvojnásobně prodloužena ve srovnání s dobou zpracování známé směsi, doba tuhnutí je sedminásobně zkrácena, pevnost spojů se dvojnásobně snížila, přičemž je současně zajištěna hodnota nepropustnosti.

Neočekávaně se ukázalo, že vrstva kopolymeru butylmethakrylátu s amidem kyseliny methakrylové, nanesená na šroubech, uchovává benzoylperoxid během roku v aktivním stavu. Tím je umožněno zpracovat dílce předem a teprve později je sestavovat ve stavu připraveném k použití.

V tabulce 5 jsou uvedeny parametry směsi, která se používá podle vynálezu.

Tabulka 5

č.	směs z příkladu	doba zpracování (roky):		doba tuhnutí min.	maximální krouticí moment N . m
		<u>složky, obsahující</u>			
		benzoylperoxid	ferrocen		
1	1	1, 0	neomezená	2... 4	24, 52...31, 38
2	2	1, 0	neomezená	2...12	17, 65...39, 23
3	3	1, 0	neomezená	2... 4	24, 52...49, 03
4	4	1, 0	neomezená	2... 4	11, 77...36, 28
5	6	1, 0	neomezená	30	9, 80

Příklad 9

Ke 100 hmotnostním dílům bis-(methakryloxyethylenkarbonát)diethylenglykolu se přidá 0, 15 hmotnostního dílu ferrocenu, 0, 12 hmotnostního dílu inhibitoru, 2 hmotnostní díly Aerosilu a 2 hmotnostní díly azbestu. Vzniklá směs se důkladně promíchá, aby byla dokonale homogenní. Jako druhé směsi se použije roztoku, obsahujícího 100 hmotnostních dílů methylenchloridu, 4 hmotnostní díly benzoylperoxidu a 16 hmotnostních dílů kopolymeru butylmethakrylátu s amidem kyseliny methakrylové.

Směs obsahující benzoylperoxid, se nanese na protiplochy válcového spojení, jehož průměr spolu s vůlí mezi oběma dílci činí 0,6 mm. Část, jež se má oblít, leží libovolně v prostoru vůle.

Směs, obsahující ferrocen, se nanese na jednu z protiploch, obě části se přitisknou k sobě a první směs se vlije do prostoru vůle tam, kde se nevyskytuje výplň. Dvě minuty po spojení dílců se nepodaří je po sobě rukou posunout.

Při nedestrukční kontrole nelze dokázat žádné póry. Výsledky zkoušení spojů na osový posuv jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6

směs	materiál zkušebních těles		
	ocel+ ocel	ocel+slitina hliníku a hořčíku	ocel+slitina hořčíku
smykové napětí, MPa			
známá směs, obsahující 0,5 hmotnostního dílu benzoylpe- roxidu a 0,025 hmotnostního dílu ferrocenu	<u>10,79</u> 3,92...17,65	<u>7,84</u> 2,94...11,77	<u>4,41</u> 0,98...8,83
směs podle vynálezu	<u>19,61</u> 14,71...31,38	<u>17,65</u> 11,77...24,52	<u>12,75</u> 9,80...17,65

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Směs na bázi oligokarbonátmethakrylátů k utěsnění a stmelení spojů, obsahující bis-(5-methyl-3-terc.butyl-2-oxyfenyl)methan, ferrocen, benzoylperoxid, vyznačující se tím, že sestává ze dvou dílčích, z nichž jedna obsahuje 0,148 až 4,8 hmotnostních dílů benzoylperoxidu, 0,7 až 19,0 hmotnostních dílů kopolymeru butylmethakrylátu s amidem kyseliny methakrylové a 100 hmotnostních dílů organického rozpouštědla, a druhá obsahuje 100 hmotnostních dílů oligokarbonátmethakrylátu, 0,03 až 0,12 hmotnostního dílu bis-(5-methyl-3-terc.butyl-2-oxyfenyl)methanu, 0,0025 až 0,15 hmotnostního dílu ferrocenu a 1,0 až 7,0 hmotnostních dílů kysličníku křemičitého nebo směsi kysličníku křemičitého s azbestem.

2. Směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje kysličník křemičitý v podobě jemně disperzního prášku o specifickém povrchu 300 m²/g.