



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226 278

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 02 06 82
(21) PV 4062-82

(51) Int. Cl.³

C 08 G 77/38

(40) Zveřejněno 29 07 83
(45) Vydáno 15 04 85

(75)
Autor vynálezu

ČAPKA MARTIN ing. CSc.,
HEIDINGSFELDOVÁ MARTA ing. CSc.,
HETFLEJŠ JIŘÍ ing. DrSc.,
SCHÄTZ MIROSLAV doc. ing. CSc., PRAHA

(54)

Způsob hydrosilylační vulkanizace
polymethylsiloxanů

Vynález se týká hydrosilylační vulkanizace polymetylsiloxanů.

Technologické a ekonomické přednosti hydrosilylačního způsobu vulkanizace silikonového kaučuku vedou ke snaze aplikovat co nejúčinnější katalyzátory, jejichž aktivita by neklesala vlivem provozních a skladovacích podmínek v gumárenské praxi.

Při hydrosilylační vulkanizaci silikonového kaučuku jsou dosud nejpoužívanějšími katalyzátory na bázi platiny, zejména kyselina hexachloroplatičitá a různé komplexní sloučeniny. Patří k nim např. komplexy platiny s olefiny, cyklohexenem, styrenem nebo pyridinem, ale také s některými nenasycenými siloxany (např. J.F. Modic: USP 3 516 946, R.H. Baney: USP 3 723 497, H.F. Lamoreaux: USP 3 313 773, B.A. Ashby: USP 3 159 601).

Uvedené sloučeniny platiny, zejména kyselina hexachloroplatičitá jsou katalyzátory poskytující vysoké výtěžky hydrosilylační reakce, ale mají i své nevýhody, jako je např. krátkodobá skladovatelnost kompletních kaučukových směsí při normální teplotě a příliš bouřlivý průběh reakce při teplotách kolem 200°C, který způsobuje vznik drobných bublinek v masě vulkanizátu, což je zásadní překážkou při použití takto katalyzovaných směsí v některých oborech, zejména v elektrotechnice. Takto se snižuje např. elektroizolační schopnost jinak velmi ceněného materiálu.

Zmíněné nedostatky odstraňuje způsob hydrosilylační vulkanizace polymetylvinylsiloxanu podle vynálezu. Podstata spočívá v tom, že se polymetylvinylsiloxany, obsahující 0,2 až 10 mol % metylvinylsiloxanových jednotek podrobí působení alkylhydrogensilanů, alkylhydrogensiloxanů, alkylhydrogenpolysiloxanů nebo cyklických alkylhydrogensiloxanů s nejméně dvěma vodíkovými atomy v molekule za přítomnosti dvoujaderých rhodných komple-

xů obecného vzorce $Rh_2Cl_2L_4$, kde L představuje oxid uhelnatý, nebo L_2 představuje cyklooktadien.

Způsob podle vynálezu zabezpečuje vznik kvalitní kaučukové sítě i při teplotách kolem $200^{\circ}C$, což je podmínka zabezpečující okamžitou vulkanizaci silikonové kaučukové směsi. Katalyzátory je možné používat ve formě roztoků v organických rozpouštědlech a dokonale je v kaučukových směsích homogenizovat. Obvykle se používají koncentrace katalyzátorů v silikonových kaučukových směsích v rozmezí $2 \cdot 10^{-4}$ až $5 \cdot 10^{-3}$ g Rh na 100 g polymetylvinylsiloxanu podle složení základního polysiloxanu, síťovací složky a jejich vzájemné kombinace, lze však pracovat i s koncentracemi katalyzátoru mimo toto rozmezí.

Dále uvedené příklady ilustrují postup podle vynálezu, aniž by ho vymezovaly nebo omezovaly.

Příklad 1

Silikonová kaučuková směs, skládající se ze 100 g polymetylvinylsiloxanu, charakterizovaného obsahem 0,8 mol % metylvinylsiloxanových jednotek a mol. hmotností asi $4 \cdot 10^5$ byla smíchána s 5 hm. díly pyrogenního kysličníku křemičitého o povrchu $130 \text{ m}^2/\text{g}$ a $1,7 \cdot 10^{-3}$ g bis(h^4 -cyklooktadien)- μ, μ' -dichlorodirhodn^{ého} komplexu rozpouštěného v toluenu. Po přidání 10 g polymetylhydrogensiloxanu obsahujícího asi 0,6 hm. % vodíku ve formě Si-H vazeb a důkladném promíchání a odvzdušnění byla provedena vulkanizace. Vulkanizace probíhala v otevřeném prostoru při $150^{\circ}C$ a při $200^{\circ}C$. Průběh vulkanizace při $150^{\circ}C$ lze charakterizovat např. koncentracemi příčných vazeb a obsahem sol-frakce, to jest extrahovatelného podílu vulkanizátu takto: (teplota vulkanizace $150^{\circ}C$)

vulkanizační doba (min)	koncentrace příčných vazeb $\cdot 10^4 \text{ (mol.cm}^{-3}\text{)}$	obsah solu (%)
5	0,98	10,2
10	2,39	7,5
20	3,82	7,1
30	5,03	4,5
60	6,24	4,3
120	6,67	4,3

Vulkanizace v otevřeném systému při 200°C za 1 minutu proběhla tak, že vulkanizát měl koncentraci příčných vazeb $5,2 \cdot 10^{-4}$ a 4,5 % solu.

Vulkanizáty byly čiré, s hladkým povrchem a bez viditelných defektů.

Příklad 2

Silikonová kaučuková směs stejného složení jako v příkladě 1 s použitím $2,7 \cdot 10^{-3}$ g tetrakarbonyl- μ, μ' -dichlorodirhodného komplexu rozpouštěného v acetonu na 100 g základního polymeru (to jest polymetylvinylsiloxanu) byla vulkanizována při 100°C v horkovzdušné cirkulační sušárně za přístupu vzduchu. Vulkanizaci lze opět charakterizovat pomocí koncentrace příčných vazeb a obsahu solu:

vulkanizační doba (min)	koncentrace příčných vazeb $\cdot 10^4$ (mol. cm^{-3})	obsah solu (%)
5	0,94	10,1
10	1,33	7,6
20	1,73	6,3
40	2,04	6,1
60	2,05	5,8
120	2,32	5,4
240	2,43	5,4

Jak je z tabulky patrné, vulkanizace je již asi po 40 minutách při 100°C ukončena.

Vulkanizace při 200°C proběhla za necelou minutu tak, že bylo dosaženo 6 % solu a koncentrace příčných vazeb byla 2,1 mol/cm³.

Vulkanizáty byly bez viditelných defektů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob hydrosilylační vulkanizace polymethylvinylsiloxanů obsahujících 0,2 až 10 mol % metylvinylsiloxanových jednotek působením hydridových sloučenin křemíku, vyznačený tím, že se síťovací reakce provádí v přítomnosti dvoujaderných rhodných komplexů obecného vzorce $\text{Rh}_2\text{Cl}_2\text{L}_4$, kde L představuje oxid uhelnatý, nebo L_2 představuje cyklooktadien.