



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211319

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 15 09 80
(21) (PV 6230-80)

(51) Int. Cl.³
C 09 K 3/10
C 08 L 63/00

(40) Zveřejněno 30 06 81

(45) Vydáno 15 03 84

(75)
Autor vynálezu

NOVÁK JIŘÍ, ing. CSc., WIESNER IVO ing., ÚSTÍ NAD LABEM,
BOHM BOHUMIL, PRAHA

(54) Pružná antistatická hmota se zvýšenou odolností proti trvalé deformaci
pro těsnění strojů, jejich částí a armatur

Účelem vynálezu je prodloužit životnost těsnění strojů a zvýšit výkonnost pomocí pružné těsnicí hmoty. Antistatický charakter hmoty je důležitý pro zvýšení bezpečnosti provozu stroje.

Uvedeného účinku se dosáhne vhodnou tvorbou prostorového uspořádání vulkanizovaných epoxidových kaučuků tím, že se použije kapalných epoxidových elastomerů s minimálně 50 % hmotnostními epoxysterových, epoxypolyesterových, glycidylesterových, glycidylpolyesterových nebo glycidylpolyuretanových telechelických přepolymerů. Výsledek lze ovlivnit správnou volbou poměru mezi epoxidovými a aminovými skupinami. Potlačením objemových změn při vulkanizaci se sníží vnitřní napětí ve stykových plochách. Zvýšená pružnost přispívá k vyrovnávání teplotních rozdílů.

Vynález lze uplatnit u kompresorů, naftových motorů a podobných strojů, kde se používá těsnicích hmot.

Předmětem vynálezu je pružná antistatická hmota se zvýšenou odolností proti trvalé deformaci pro těsnění strojů, jejich částí a armatur.

Mezi některými plochami u strojů, jejich částí a armatur se z různých důvodů ponechávají vůle. K jejich utěsnění, je třeba adhezivní pružná hmota, která by byla nejen schopna tlumit chvění a rány, ale také odolávat působení střídavých teplot a dlouhodobě působících tlaků. Měla by pomalu stárnout a tvořit dobré vodivé spojení nutné k odvádění statických nábojů nebo bludných proudů do země. Také se požaduje dobrá odolnost vůči rozličným médiím, s nimiž přichází do styku, jako jsou olefiny, čpavek, freony, dusík a jiné.

Znamé hmoty používané k utěsňování vůlí obvykle splňují jen některé z požadavků dnešního stavu vývoje techniky a navíc bývá jejich montáž pracná a časově náročná. V řadě případů závisí na vyhovující těsnící hmotě činnost vysokoobrátkových strojů. Je nutné ponechávat jistou, ale z hlediska účinnosti strojů, co nejmenší vůli mezi kovovými plochami či povrchy (např. rotor proti statoru), aby při případném poškození ložiska nebo zvýšení jeho vůle či působením vibrací a podobné nedošlo k nežádoucímu dotyku a tím i k poškození nebo zničení drahých částí stroje. Jindy může docházet k nežádoucímu poklesu účinnosti špatnou hermetizací nebo ke znečišťování okolí a tím ke zhoršování ekologie pracovního prostředí i okolí.

Dříve se uvedené vůle snižovaly nanesením vrstvy měkkých slitin, např. cínu. Bylo to ale pracné, drahé a málo účinné. Nebo se na vrstvu textilu nanasla směs modifikované epoxidové pryskyřice s tvrdidlem a popřípadě i s plnivem. Po vytvrzení se vzniklý laminát strojně obrobil na požadované rozměry. Nevýhodou tohoto postupu je, že během vytvrzování epoxidové pryskyřice vzniká značná délková i objemová kontrakce a značné vnitřní pnutí, zejména na styku laminátu s kovovými plochami či hranami. Často dochází již při dotvrzování a zejména během dopravy a provozu strojů ke vzniku prasklin, trhlin a k odtrhávání laminátu od podkladu nebo dokonce k vystřelování jeho částí. Síly způsobující vnitřní pnutí vyvolávají napětí dosahující desítek MPa. Uvedené děje se podstatně urychlují působením dynamického namáhání a kolísáním pracovních teplot stroje.

Tyto děje postupně snižují účinnost stroje. Dalším velmi vážným nedostatkem laminátu z epoxidové pryskyřice je jeho vysoký povrchový a objemový odpor 10^{12} až 10^{16} ohmů. Např. u turbokompresorů se prouděním a třením dopravovaného média vytváří na laminátu nebezpečný elektrostatický náboj ohrožující bezpečný chod stroje a okolí.

Nedávno bylo zjištěno (AO č. 182 025), že výhodnější je použití pružné antistatické hmoty, která vzniká vulkanizací tixotropních směsí telechelických monomerů a/nebo předpolymerů, obsahujících epoxidové a aminové skupiny. Vulkanizace se obvykle provádí při teplotách -5°C až $+120^{\circ}\text{C}$, s výhodou při teplotách mezi 15°C až 30°C , přičemž se dodržuje molární poměr mezi epoxidovou skupinou a aminovým vodíkem 1:0,83 až 1,25. Ukázalo se ale, že tyto hmoty vedle řady výtečných vlastností mají při některých aplikacích nedostačující odolnost vůči trvalé deformaci.

Nyní bylo nalezeno, že tyto nedostatky zcela odstraňuje nebo podstatně zmírňuje pružná antistatická hmota se zvýšenou odolností proti trvalé deformaci pro těsnění strojů, jejich částí a armatur, podle tohoto vynálezu, která je připravitelná vulkanizací tixotropních směsí kapalných epoxidových elastomerů obsahujících nejméně 50 % hm. epoxysterových, epoxypolyesterových, glycidylesterových, glycidylpolyesterových nebo glycidylpolyuretanových telechelických předpolymerů o střední molekulové hmotnosti 500 až 5 000 a telechelických aminových monomerů a/nebo předpolymerů, při dodržení molárního poměru mezi epoxidovou skupinou a aminovým vodíkem 1:0,8 až 2.

Pružnou antistatickou hmotu dle vynálezu lze během přípravy plnit, barvit pigmenty a její tekutost upravovat tixotropními přísadami. Fyzikální vlastnosti lze ovlivňovat kovovými prachy, mikromletým grafitem, sazemí, sirníkem molybdeničitým apod. Pružnou hmotu podle

vynálezu lze nanášet na tkaniny nebo stříže ze skelných, kovových, uhlikatých, čedičových nebo textilních vláken. Tixotropní směsi pro těsnicí hmoty dle vynálezu se vulkanizují při teplotách -5°C až $+120^{\circ}\text{C}$, s výhodou při 15 až 30°C . Při vulkanizaci za nízkých teplot se pak používají urychlovače vulkanizace, zejména fenolické sloučeniny a sloučeniny obsahující odštěpitelný proton.

Vulkanizací tixotropní směsi pro těsnicí hmoty dle vynálezu vznikají pružné a houževnaté kaučukovité hmoty mající tažnost 30 až 350 %, mez pevnosti v tahu 5 až 30 MPa a povrchovou tvrdost 40 až 95 Shore A. Povrchový i objemový odpor těsnicí hmoty se pohybuje v rozsahu 10^3 až 10^9 ohmů, takže lze těsnicí hmotu kvalifikovat jako polovodivou. Kapalně epoxidové elastomery obvykle sestávají z 50 až 90 hmotnostních dílů epoxidového telechelického předpolymery, 1 až 50 hmotnostních dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice a 0,1 až 40 hmotnostních dílů reaktivního či nereaktivního ředidla. Nízkomolekulární epoxidové pryskyřice mají střední molekulovou hmotnost 220 až 500 a připravují se známými postupy reakcí epichlorhydrinu s dianem, rezorcinem nebo jinými difenoly.

Reaktivní ředidla obsahují ve své molekule nejméně jednu epoxidovou skupinu a odvozuje se známými způsoby od alifatických nebo cykloalifatických diolů, thiolů, sekundárních diaminů nebo dikarbonových kyselin, nebo vznikají reakcí epoxialkoholů s polyizokyanáty nebo epoxidací nenasycených sloučenin. Z nereaktivních ředidel se používají zejména málo těkavé estery organických a anorganických kyselin, vysokovroucí aromáty nebo aromatizované destilační řezy apod. Pro hmoty podle vynálezu se používají epoxidové telechelické předpolymery mající střední molekulovou hmotnost 500 až 5 000, zejména epoxiesterové, epoxipolyesterové, glycidylesterové, glycidylpolyesterové a glycidylpolyuretanové předpolymery.

Připravují se adicí nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic o střední molekulové hmotnosti 220 až 500 s nízkomolekulárními karboxylovými polymery o střední molekulové hmotnosti 200 až 4 000 nebo s polymerními dikarbonovými kyselinami s koncovými skupinami $-\text{COOH}$ o střední molekulové hmotnosti 1 000 až 4 000, v molárním poměru epoxidová pryskyřice: polyester či polymerní kyselina 2:0,8 až 1,5. Používané nízkomolekulární karboxylové polymery jsou zejména kyselé polyestery a připravují se známými způsoby z dikarbonových kyselin C_4 až C_{25} a diolů C_4 až C_{20} .

Polymerní kyseliny se obvykle získávají speciální polymerací nebo kopolymerací dienu (butadien, izopren a jiné) s nenasycenými uhlovodíky (akrylonitril). Glycidylesterové nebo glycidylpolyesterové telechelické předpolymery vznikají obvykle reakcí epichlorhydrinu s dikarboxylovými kyselinami C_8 až C_{30} , nebo polymerními dikarboxylovými kyselinami o střední molekulové hmotnosti 500 až 4 000 nebo karboxylovými nízkomolekulárními polyestery o střední molekulové hmotnosti 200 až 4 000. Postupuje se podle známých postupů tak, aby připravené glycidylestery nebo glycidylpolyestery obsahovaly koncové epoxidové skupiny. Glycidylpolyuretanové telechelické předpolymery se připravují obvykle reakcí epoxialkoholů s di- nebo polyizokyanátovými monomery či předpolymery a obsahují rovněž koncové epoxidové skupiny.

Aminové a polyaminoamidové vulkanizátory pro hmoty dle vynálezu mají aminové číslo 150 až 1 800 mg KOH/g a působí vulkanizaci kapalných epoxidových elastomerů při teplotách 0 až 50°C , při množství vulkanizátoru 0,8 až 2,0 H. E. "H" značí vodíkový ekvivalent vulkanizátoru a "E" představuje obsah epoxidových (glycidových) skupin. Při vulkanizaci je možné používat látky urychlující nebo zpomalující vulkanizaci, jako jsou fenoly, voda, polyoly, thiol, ketony, cyklické étery a podobně. Někdy je vhodné používat i látky ovlivňující rozliv a povrchové napětí.

Pro dosažení potřebné konzistence směsi telechelických monomerů a/nebo předpolymerů se používá běžných plniv jako jsou písek, mastek, křída, skelná moučka, piliny, infusoriové hlínky, talek, břidlice, kaolin, sádra, vápenec, dolomit, mletý tavený křemen, sirník molybdeničitý, bentonity, odpad z tvrzeného papíru či textilu, čediče, mleté porcelánové

střepty, expandované perlity, slídy, cement, mletý šamot, popílek, korundový a granátový odpad, saze, grafit, mletý serpentín, amorfni SiO_2 , Al_2O_3 , silikagel, korková drť, kovové prášky, práškový PVC, azbest, krátká skleněná vlákna, čedičová, grafitová nebo textilní vlákna, odpad ze syntetických usní apod.

Vyloučením objemových změn jak v průběhu vulkanizace tak i při stárnutí jsou vyloučeny vlivy projevující se jako vnitřní napětí nebo pnutí ve stykové rovině (ploše). V důsledku značné pružnosti jsou vyloučeny i možné poruchy z důvodů rozdílné tepelné roztažnosti obou systémů. Tím je zaručena dlouhodobá životnost těsnění. Vyšší mechanická pevnost zvyšuje odolnost proti trvalé deformaci.

P ř í k l a d 1

Reakcí dvou molů kyseliny adipové s jedním molem 1,4-butandiolu se připraví polyester mající číslo kyselosti 382 mg KOH/g a střední molekulovou hmotnost 346. Reakcí 346 g tohoto polyesteru se 784 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 392 se připraví epoxidový telechelický předpolymer o obsahu epoxidových skupin 0,19 ekvivalentu/100 g, číslo kyselosti 0,1 mg KOH/g a střední molekulové hmotnosti 1 080. 800 g tohoto epoxypolyesterového telechelického předpolymeru se při 100 °C roztaví a smísí s 200 g směsí sestávající ze 140 g alifatické epoxidové pryskyřice na bázi 1,8-oktandiolu a 60 g bis-glycidyléteru etylenglykolu. Po důkladné homogenizaci získáme kapalný epoxidový elastomer o viskozitě 43 Pa.s/25 °C a obsahu epoxidových skupin 0,30 ekvivalentu/100 g.

100 hmotnostních dílů tohoto kapalného epoxidového elastomeru o střední molekulové hmotnosti 666 se smísí s telechelickým monomermem obsahujícím dvě terminální aminové skupiny o střední molekulové hmotnosti 240, v molárním poměru 1:0,97. Do kapalné směsi se vmíchá 40 hmotnostních dílů mikromletého grafitu a 5 hmotnostních dílů krátkovláknitého azbestu. Po promíchání se směs nanáší stěrkou na odmaštěný a zdrsňený povrch kovové ucpávky statoru rotačního kompresoru. Po uhlazení povrchu se hmota nechá v klidu vulkanizovat. Potom lze dle potřeby povrch ucpávky obrobít do požadovaných rozměrů běžnou technologií třískového obrábění.

P ř í k l a d 2

Kopolymerací směsi butadienu s akrylonitrilem se připraví nízkomolekulární karboxylový kopolymer obsahující 10 hmotnostních dílů akrylonitrilu a koncové karboxylové skupiny. Kopolymer obsahuje 2,75 hmotnostních % skupin $-\text{COOH}$, má viskozitu 61 Pa.s/25 °C a střední molekulovou hmotnost 1 163. Reakcí nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 395 (790 g) s připraveným karboxylovým kopolymerem (1 163 g) se připraví epoxidový telechelický předpolymer o viskozitě 13 Pa.s/25 °C a obsahu epoxidových skupin 0,10 ekvivalentu/100 g. Homogenizací směsi sestávající z 50 g připraveného předpolymeru, 40 g alifatické epoxidové pryskyřice na bázi 1,4-butandiolu a 10 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 370 se připraví kapalný epoxidový elastomer obsahující 0,51 epoxyekv./100 g a mající viskozitu 19 Pa.s/25 °C.

100 hmotnostních dílů tohoto kapalného elastomeru se smísí s ekvivalentním množstvím izofoforondiaminu, s 10 hmotnostními díly rafinovaného mikromletého grafitu, 30 hmotnostními díly hliníkového prachu a s 10 hmotnostními díly sekaných skelných vláken. Směs se tlakovým ručním lisem vtlačí mezi přírubu vzduchového potrubí a přírubu kompresoru. Příruby se stáhnou šrouby, aby tixotropní hmota vyplnila celou dosedací plochu a hmota se nechá vulkanizovat. Hmota má po vulkanizaci objemový odpor $6 \cdot 10^4$ ohmů a mez pevnosti v tahu 11 MPa.

P ř í k l a d 3

Dva moly trimethylhexamethylen-diizokyanátu se nechají reagovat s jedním molem 1,8-oktandiolu. Po skončení adice se reakce dokončí přidávkou 2,01 molu glycidu. Získá se epoxy-

polyuretanový telechelický předpolymer o střední molekulové hmotnosti 641. Tento předpolymer se smíchá s alifatickou epoxidovou pryskyřicí na bázi 1,6-hexandiolu v hmotnostním poměru 4:1. Získá se kapalný epoxidový elastomer obsahující 0,20 epoxyekviv./100 g a mající viskozitu 17 Pa.s/25 °C.

100 hmotnostních dílů připraveného kapalného epoxidového elastomeru se smísí s trimethylhexamethylenediaminem v molárním poměru 1:1,1. Do směsi se vmíchá 30 hmotnostních dílů mikromletého grafitu a získaná tixotropní hmota se nechá vulkanizovat při pokojové teplotě. Po 48 hodinách je dosažena mez pevnosti v tahu 32 MPa a povrchový odpor 10^5 ohm/cm.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Pružná antistatická hmota se zvýšenou odolností proti trvalé deformaci pro těsnění strojů, jejich částí a armatur, připravitelná vulkanizací tixotropních směsí kapalných epoxidových elastomerů obsahujících nejméně 50 % hm. epoxysterových, epoxypolyesterových, glycidylesterových, glycidylpolyesterových nebo glycidylpolyuretanových telechelických předpolymerů o střední molekulové hmotnosti 500 až 5 000 a telechelických aminových monomerů a/nebo předpolymerů, při dodržení molárního poměru mezi epoxidovou skupinou a aminovým vodíkem 1:0,8 až 2.

2. Pružná antistatická hmota podle bodu 1, vyznačená tím, že obsahuje plniva a/nebo pigmenty a/nebo látky ovlivňující tekutost směsi.

3. Pružná antistatická hmota podle bodů 1 a 2, vyznačená tím, že obsahuje tkaninu nebo je spojena se střížící ze skelných, kovových, uhlíkatých, čedičových nebo textilních vláken.