



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

230 494

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01 04 83
(21) PV 2304-83

(51) Int. Cl.³ C 08 G 59/10

(40) Zveřejněno 30 12 83
(45) Vydáno 01 03 86

(75)

Autor vynálezu

WIESNER IVO ing., ÚSTÍ NAD LABEM.

(54) Epoxidový telechelický předpolymer

Vynález se týká oboru syntetických pryskyřic. Řeší technický problém přípravy polyfunkčních epoxidových pryskyřic, přičemž vysoké epoxidové funkčnosti se dosahuje modifikací polyaminy a extrakcí mono- a bifunkčních látek. Vynálezu lze využít při výrobě pojiv pro kompozity.

Vynález se týká epoxidového telechelického předpolymeru s vysokou epoxidovou funkcí.

Moderní kompozity, používané v letecké, raketové nebo jiné náročné technice, musí splňovat vysoké požadavky na mechanické parametry v širokém rozsahu pracovních teplot. U kompozitů s vláknitým nebo tkaninovým sklenem, se podstatného zlepšení parametrů dosahuje používáním speciálních kovových, uhlíkatých, bronitridových a dalších vláken. Důležitou složkou kompozitů, v podstatné míře rozhodující o jejich vlastnostech, je však také organické pojivo. V roli pojiva se nejčastěji používají epoxidové, polyuretánové, fenol-formaldehydové nebo polyimidové pryskyřice v kombinaci s vhodnými vytvrzujícími složkami. Epoxidová pojiva jsou známá dobrými mechanickými parametry a vynikají adhezí prakticky ke všem typům vláknitých materiálů, ale jejich používání je limitováno v poměrně úzkém rozsahu pracovních teplot, daném jednak tvarovou stabilitou za tepla, jednak dlouhodobou tepelnou odolností. Oba tyto parametry jsou funkcí struktury sítě pojiva, vznikající vytvrzováním epoxidové složky pojiva, přičemž hraje výraznou roli jak výchozí epoxidová funkce pryskyřice, tak i funkce vytvrzující složky. Vedle funkce složek pojiva, která ovlivňuje hustotu sítě vytvrzeného pojiva, je dána závažná role i pravidelné struktuře sítě s minimem poruch. Pouze pra-

videlná a hustá síť pojiva má výborné mechanické parametry v širokém rozsahu pracovních teplot.

Znamé typy epoxidových pojiv kompozitů vycházejí z klasických epoxidových pryskyřic, novolakových epoxidů nebo epoxidů na bázi tetrakis-(Hydroxyfenyl) etanu. Závažným nedostatkem těchto epoxidových složek je vysoká polydisperzita mérhomologů s různou molekulovou hmotností a epoxidovou funkčností. Takové epoxidové složky generují vysoký stupeň nepravidelnosti polymerní sítě pojiva s četnými poruchami.

Nyní jsme našli, že problematiku pojiva v podstatné míře řeší epoxidová složka podle vynálezu, což je epoxidový telechelický předpolymer o střední molekulové hmotnosti 900 až 2 500, střední epoxidové funkčnosti 3,95 až 6,10, obsahu epoxidových skupin 0,240 až 0,600 mol/100 g a obsahu mono- a difunkčních složek nejvýše 5 %, připravitelný polyadici nízkomolekulární epoxidové pryskyřice nebo novolakového epoxidu o střední molekulové hmotnosti 220 až 700, střední epoxidové funkčnosti 1,98 až 4,10 s cyklickými di- nebo polyaminy o střední molekulové hmotnosti 86 až 305 a střední aminové funkčnosti 2 až 6, při molárním poměru 3 až 30 ku 1.

Polyadice se provádí při teplotách 50 až 200 °C, s výhodou při 80 až 150 °C, dle potřeby v přítomnosti interních rozpouštědel, případně za katalýzy známými katalyzátory, jako jsou fenoly, hydroxykarboxylové kyseliny a podobně. Polyadice je ukončena, jestliže v reakční směsi vymizí volné aminové vodíky. Dle potřeby se z polyadičního produktu oddělují nežádoucí mono- a difunkční epoxidové složky, které způsobují největší narušení pravidelnosti sítě. Oddělení se provádí známými způsoby, s výhodou extrakcí cyklickými uhlovodíky, benzinovými frakcemi nebo molekulární destilací ve filmu.

Telechelické předpolymery podle vynálezu jsou polotuhé až pevné hmoty o bodu měknutí až 150 °C. Aplikují se ve formě roztoků v těkavých inertních rozpouštědlech, v tavenině nebo jako sintrovací prášky. V roli tvrdidel se používají známá aminická, anhydridická a další tvrdidla.

Výchozí epoxidové pryskyřice pro epoxidové telechelické předpolymery, jsou nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi dianu, bisfenolu F, rezorcínu, tetrakis-(hydroxyfenylyl)etanu atd., pečlivě zbavené monofunkčních složek, jako je glycidol, epichlorhydrin, fenylglycideter a podobně. Dále se používají novolakové epoxidy odvozené od nízkomolekulárních fenolických nebo krezolových novolakových pryskyřic. Rovněž z těchto epoxidů se odstraní nežádoucí mono- a difunkční složky extrakcí nebo molekulární destilací pod hranici 5 %.

Z cyklických polyaminů se používá s výhodou piperazin, benzidin, di-(N-methylaminofenyl)metan, di-(aminofenyl)metan, di-(aminofenyl)-propan, di-(aminofenyl)sulfid, di-(aminofenyl)sulfoxid, di-(aminofenyl)sulfon, p-fenylendiamin, m-fenylendiamin, tolylendiaminy, nízkomolekulární anilin-formaldehydové pryskyřice a další.

Příklad 1

Do skleněné aparatury, vybavené kotvovým míchadlem, kontaktním teploměrem a otopem se předloží 3 404 g bis-(glycidyleteru) dianu (10 mol) a 248 g (1 mol) di-(aminofenyl) sulfonu. Směs se vyhřeje na 180 °C a nechá se reagovat po dobu 5 hodin, než vymizí volné aminové skupiny (chromatografická detekce). Polyadukt se extrahuje opakovaně cyklohexanem tak dlouho, až obsah volného bis-(glycidyleteru) dianu klesne na hodnotu 1,2 % (5x). Vzniklý telechelický předpolymer má střední molekulovou hmotnost 1 595, střední epoxidovou funkčnost 3,96 a obsah epoxidových skupin 0,249 mol/100 g. 100 g předpolymeru se

roztaví a vyhřeje na 150°C , mísí s 15,5 g di-(aminofenyl) sulfonu a vytvrzuje se 5 hodin při 150°C a 10 hodin při 180°C . Vytvrzené pojivo má pevnost v tahu 65,7 MPa, bod zeskelnění 169°C a ztráta hmotnosti po 200 hodinách při 180°C činí 1,6 %.

Příklad 2

Do aparatury se předloží 2 222 g (10 mol) bis-(glycidyleteru) rezorcinu a 184 g benzidinu (1 mol). Směs se vyhřeje na 130°C a nechá se reagovat asi 6 hodin do vymizení volných aminových skupin. Z aduktu se molekulární destilací ve filmu odstraní přebytečný bis-(glycidyleter) rezorcinu na hranici 0,9 %. Produktem je polotuhý epoxidový telechelický předpolymer o střední molekulové hmotnosti 1 072, střední epoxidové funkčnosti 4,01 a obsahu epoxidových skupin 0,374 mol/100 g. 100 g předpolymeru se mísí s 5 g BF_3 , etylamin a vytvrzuje se 10 hodin při 80°C a 5 hodin při 150°C . Pojivo má pevnost v tahu 82 MPa, tažnost 1,1 % bod zeskelnění 189°C a ztráta hmotnost po 200 hodinách při 180°C činí 0,9 %.

Příklad 3

Do aparatury se předloží 2 moly (952 g) novolakového epoxidu o střední molekulové hmotnosti 476, střední epoxidové funkčnosti 3,01 a obsahu epoxidových skupin 0,632 mol/100 g, zbavení mono- a di-epoxidových složek molekulární destilací ve filmu na hodnotu 1,8 %. Epoxid se vyhřeje na 100°C a přidá se 1 mol (86 g) piperazinu. Směs se nechá při 100°C reagovat 4 hodiny. Získaný telechelický předpolymer má střední molekulovou hmotnost 1 038, střední epoxidovou funkčnost 3,99 a obsah epoxidových skupin 0,384 mol/100 g. 100 g předpolymeru se mísí s 19,4 g anilin-formaldehydové přyskyřice (stř. mol. hmotnost 305, stř. aminová funkčnost 3,01), zbavené molekulární destilací mono- a diaminů. Směs se vytvrzuje 4 hodiny při 120°C a 4 hodiny při 150°C . Pojivo má pevnost v tahu 78 MPa,

tažnost 2,1 %, bod zeskelnění 177 °C a ztrátu hmotnosti po 200 hodinách při 180 °C 1,1 %.

Příklad 4

Do aparatury se předloží 30 mol novolakového epoxidu o střední molekulové hmotnosti 640, střední epoxidové funkčnosti 4,02 a obsahu epoxidových skupin 0,626 mol/100 g, zbavený mono- a diepoxidových složek selektivní extrakcí benzinovou frakcí 80 až 120 °C, na obsah 1,5 %. Dále se předloží 216 g (1 mol) di-(aminofenyl) sulfidu a 0,4 g fenolu. Směs se vyhřeje na 160 °C a nechá se reagovat 6 hodin. Získaný předpolymer má střední molekulovou hmotnost 9,45, střední funkčnost 5,16 a obsah epoxidových skupin 0,546 mol/100 g. 100 g předpolymeru se vytvrzuje 34 g di-(aminofenyl) sulfonu při 180 °C 10 hodin. Pojivo má pevnost v tahu 76 MPa, tažnost 1,8 %, bod zeskelnění 197 °C a hmotnostní ztrátu po 200 hodinách při 180 °C 0,89 %.

Příklad 5

Do aparatury pro polyadici se předloží 2 moly glycid-eteru tetrakis-(hydroxyfenyl) etanu o střední molekulové hmotnosti 625, střední funkčnosti 3,98 a obsahu epoxidových skupin 0,630 mol/100 g. Obsah monoglycidylových sloučenin je menší jak 0,1 %. Přiváží se 1 mol (226 g) di-(N-metylamino-fenyl) metanu a směs se nechá reagovat 5 hodin při 150 °C. Získá se telechelický předpolymer o střední molekulové hmotnosti 1 475, střední epoxidové funkčnosti 5,96 a obsahu epoxidových skupin 0,404 mol/100 g. 100 g předpolymeru se vytvrzuje 6,5 jemně rozemletého bezvodého fluoroboritanu anilinu, 6 hodin při 180 °C. Vytvrzené pojivo má pevnost v tahu 76 MPa, tažnost 0,99 %, teplotu zeskelnění 206 °C a ztrátu hmotnosti po 200 hodinách při 180 °C 0,87 %.

Příklad 6

Do polyadiční aparatury se předloží 1 mol anilinformaldehydové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 303,

střední aminové funkčnosti 3,01, předem zbavení mono- a diaminů molekulární destilací ve filmu, na úroveň 0,8 %. Přiváží se 20 molů (6 300 g) nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu F, o střední molekulové hmotnosti 315 a střední epoxidové funkčnosti 2,01, obsahu epoxidových skupin 0,638 mol/100 g. Směs se vyhřeje na 150 °C a nechá se probíhat polykondenzace po dobu 6 hodin, načež se produkt opakovaně extrahuje metylocyklohexanem na zbytkový obsah diepoxidových složek 0,5 %. Získaný telechelický předpolymer má střední molekulovou hmotnost 2 210, střední epoxidovou funkčnost 6,05 a obsah epoxidových skupin 0,274 mol/100 g. 100 g předpolymeru se vytvrzuje při 160 °C po dobu 8 hodin 13,6 g di-(aminofenyl) metanu. Pojivo má pevnost v tahu 67 MPa, tažnost 2,1 %, teplotu zesklnění 167 °C a ztrátu hmotnosti po 200 hodinách při 180 °C, 1,98 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

230 494

Epoxidový telechelický předpolymer vyznačený střední molekulovou hmotností 900 až 2 500, střední epoxidovou funkčností 3,96 až 6,10, obsahem epoxidových skupin 0,240 až 0,600 mol/100 g a obsahem mono- a difunkčních složek nejvýše 5 %, připravitelný polyadicií nízkomolekulární epoxidové pryskyřice nebo novolakového epoxidu o střední molekulové hmotnosti 220 až 700, střední epoxidové funkčností 1,98 až 4,10, s cyklickými di- nebo polyaminy, o střední molekulové hmotnosti 86 až 305, střední aminové funkčností 2 až 6, při molárním poměru 3 až 30 ku 1, s následujícím oddělením případných mono- a difunkčních složek v reakčním produktu pod hranici 5 %.