



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

230 495

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01 04 83
(21) PV 2305-83

(51) Int. Cl.³ C 08 L 63/00

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

(75)

Autor vynálezu

WIESNER IVO ing.,
WIESNEROVÁ LUDMILA ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Reaktivní kompozice

Vynález se týká oboru syntetických pryskyřic. Je řešen technický problém přípravy reaktivních kompozic pro pojiva kompozitů. Podstatou vynálezu je reaktivní kompozice sestávající z epoxidových telechelických předpolymerů nebo novolakových epoxidů a soli kyseliny salicylové s tris-(dimetylaminometyl) fenolem. Vynález může být využito při výrobě kompozitů rozličného charakteru.

Vynález se týká reaktivní kompozice na bázi epoxidových telechelických předpolymerů a soli kyseliny salicylové s tris-(dimethylaminometyl) fenolu.

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 tkanivovým skeletem, se dosahuje podstatného zlepšení parametrů použitím speciálních kovových, uhlíkových, bornitridových nebo jiných vláken. Důležitou složkou kompozitů, která v podstatné míře rozhoduje o jejich vlastnostech, je rovněž organické pojivo. V roli pojiva se nejčastěji používají epoxidové, polyuretánové, polyesterové, fenolformaldehydové nebo polyimidové pryskyřice v kombinaci s vhodnými vytvrzujícími složkami. Epoxidová pojiva jsou známá dobrými mechanickými parametry a vynikající adhezí prakticky ke všem typům vláknitých materiálů, ale i jejich používání je limitováno v poměrně úzkém rozsahu pracovních teplot, který je dán jednak tvarovou stabilitou za tepla a teplotou zeskenění, jednak dlouhodobou tepelnou odolností. Tyto parametry jsou ovlivněny strukturou a hustotou polymerní sítě, vznikající vytvrzením pojiva, přičemž závažnou roli hraje pravidelnost struktury sítě s minimem poruch. Pouze pravidelná a hustá síť pojiva zaručuje výborné mechanické parametry v širokém rozsahu pracovních teplot.

Známé typy epoxidových pojiv kompozitů vycházejí z klasických epoxidových pryskyřic, novolakových epoxidů nebo epoxidů na bázi tetrakis-(hydroxyfenyl) etanu. Tyto pryskyřice se vytvrzují známými tvrdidly, jako jsou aromatické polyaminy, anilin-formaldehydové pryskyřice, anhydridy karboxylových kyselin, terciární aminy a jejich soli, s Lewisovými kyselinami, soli kyseliny fluoroborité, kvarterní ammoniové a sulfoniové nebo fosfoniové soli, polyméry obsahující fenolické či karboxylové skupiny a podobně. Při výrobě pojiv se používají i modifikované pryskyřice, vznikající při působení polyfenolických sloučenin nebo aromatických polyaminů na známé druhy nízkomolekulárních epoxidů. Všechny tyto kombinace pryskyřičných struktur se známými tvrdidly nedávají vyhovující pojiva pro kompozity, jednak pro nedostatečnou hustotu polymerní sítě, značný rozsah poruch sítě způsobený tvrdidly, jednak omezenými hodnotami tepelné odolnosti a zejména nevyhovujícími mechanickými parametry, vysokou křehkostí a značným vnitřním pnutím vytvrzeného pojiva. Z technologického hlediska je nepříhodná dlouhá doba vytvrzování, nezbytné poměrně vysoké teploty vytvrzení a nutnost přesného dávkování vytvrzující složky.

Nyní jsme našli reaktivní kompozici, která po vytvrzení uvedené nedostatky postrádá. Reaktivní kompozice podle vynálezu je tvořena 25 až 50 hmotnostními díly soli kyseliny salicylové s tris-(dimethylaminometyl) fenolem a 100 hmotnostními díly telechelického předpolymeru o střední molekulové hmotnosti 450 až 1 000, střední epoxidové funkčnosti 2,2 až 3,2 a obsahu epoxidových skupin 0,250 až 0,420 mol/100 g, nebo novolakového epoxidu o střední molekulové hmotnosti 390 až 560, střední epoxidové funkčnosti 2,5 až 3,5 a obsahu epoxidových skupin 0,540 až 0,640 mol/100g. Vytvrzená reaktivní kompozice podle vynálezu dosahuje hodnot pevnosti v tahu v mezích 45 až 90 MPa, tažnosti 0,5 až 6 %, bodu zesklnění 140 až 180 °C, úbytek hmotnosti po 200 h₂₄

při 180 °C se pohybuje pod hranicí 3 %, rázová houževnatost dosahuje hodnot 15 až 50 kJ/m². Vynikající výhodou je dostačující doba zpracovatelnosti při teplotách kolem 50 °C a rychlé vytvrzování při teplotě 115 až 130 °C.

Epoxidové telechelické předpolymery pro kompozici dle vynálezu se připravují z nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic na bázi bisfenolu A (dianu) nebo bisfenolu F či rezorcinu, které se podrobí polyadici s polyfenolickými sloučeninami nebo aromatickými polyaminy tak, aby bylo dosaženo požadované střední epoxidové funkčnosti. Polyadice se provádí při teplotách nad 100 °C, případně v přítomnosti polyadičních katalyzátorů, jako jsou například terciární aminy. Z polyfenolických sloučenin se používají novolakové pryskyřice na bázi fenolu či krezolu, tetrakis-(hydroxyfenyl) etan, rezorcin-formaldehydové pryskyřice a podobně. Z aromatických polyaminů se používají anilin-formaldehydové pryskyřice, diaminodifenylmetan, diaminodifenylpropan, m-fenyldiamin, p-fenyldiamin, diaminodifenylnsulfon a další.

Kompozice podle vynálezu se používá buďto ve formě taveniny nebo jako roztoky v polárních rozpouštědlech, zejména v ketonech.

Příklad 1

1 mol nízkomolekulární dianové epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 385, obsahu epoxidových skupin 0,519 mol/100 g a střední epoxidové funkčnosti 1,99, se mísí s 20,8 g krezolového novolaku o střední molekulové hmotnosti 307 a střední fenolické funkčnosti 2,91. Přidá se 0,2 g benzyldietylaminu a 125 g toluenu. Směs se vyhřeje na 150 °C a při této teplotě se nechá reagovat 3,5 až 4 hodiny, do vymizení volných fenolických skupin (kolorimetricky). Za vakua se pak oddestiluje toluen. Produktem je telechelický předpolymer o střední molekulové hmot-

nosti 648, střední epoxidové funkčnosti 2,76 a obsahu epoxidových skupin 0,409 mol/100 g. Kompozice se připraví smísením 100 g telechelického předpolymeru s 31,3 g trisalicylátu tris-(dimethylaminometyl) fenolu. Kompozice se vytvrzuje 2,5 hodiny při 120 °C. Vytvrzená hmota má pevnost v tahu 75,5 MPa, tažnost 6 %, bod zesklenní 155 °C a rázovou houževnatost 22,1 kJ/m².

Příklad 2

1 mol nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi dianu, o střední molekulové hmotnosti 385, střední epoxidové funkčnosti 1,99 a obsahu epoxidových skupin 0,519 mol/100 g se mísí s 16,9 g diaminodifenylmetanu. Směs se vyhřívá za míchání na 150 °C a na této teplotě se udržuje asi 1 hodinu, do vymizení volných aminických skupin (chromatograficky). Získá se epoxidový telechelický předpolymer o střední molekulové hmotnosti 941, střední epoxidové funkčnosti 2,82 a obsahu epoxidových skupin 0,300 mol/100 g. 100 g tohoto předpolymeru se mísí s 35 g trisalicylátu tris-(dimethylaminometyl) fenolu. Kompozice se vytvrzuje 2,5 hodiny při 120 °C. Vytvrzená hmota má pevnost v tahu 61,5 MPa, tažnost 6 %, bod zesklenní 153 °C a rázovou houževnatost 28 kJ/m².

Příklad 3

100 g epoxidového novolaku na bázi fenolu o střední molekulové hmotnosti 555, střední epoxidové funkčnosti 3,51 a obsahu epoxidových skupin 0,622 mol/100 g, se mísí s 50 g trisalicylátu tris-(dimethylaminometyl) fenolu. Kompozice se vytvrzuje 2,5 hodiny při 130 °C. Vytvrzená hmota má pevnost v tahu 78,3 MPa, tažnost 2,9 % a bod zesklenní 162 °C. Rázová houževnatost je 18,7 kJ/m².

Příklad 4

4 moly nízkomolekulární dianové epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 342, střední funkčnosti 2,00

a obsahu epoxidových skupin 0,584 mol/100 g se mísí s 200 g tetrakis-(hydroxyfenyl) etanu a 1,0 g betainu. Směs se vyhřeje na 140 °C a nechá se reagovat asi 4 hodiny do vymizení volných fenolických skupin. Získaný epoxidový telechelický předpolymer má střední molekulovou hmotnost 922, střední epoxidovou funkčnost 3,13 a obsahuje 0,336 mol/100 g epoxidových skupin. 100 g předpolymeru se mísí s 25 g trisalicylátu tris-(dimethylaminometyl) fenolu a vytvrzuje se 2 hodiny při 120 °C. Vytvrzená hmota má pevnost v tahu 62,7 MPa, tažnost 1,9 % a bod zeskelnění 178 °C.

Příklad 5

4 moly nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu F, o střední molekulové hmotnosti 350, střední epoxidové funkčnosti 2,00 a obsahu epoxidových skupin 0,589 mol/100 g, se při 180 °C nechá reagovat s 20 g diaminodifenylsulfonu, do vymizení volných aminových skupin. Produkt má střední molekulovou hmotnost 472, střední epoxidovou funkčnost 2,20 a obsah epoxidových skupin 0,466 mol/100 g. 100 g telechelického předpolymeru se mísí s 38 g disalicylátu tris-(dimethylaminometyl) fenolu a vytvrzuje se 2 hodiny při 120 °C. Vytvrzená hmota má pevnost v tahu 55 MPa, tažnost 6 %, rázovou houževnatost 45 kJ/m² a bod zeskelnění 144 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

230 495

Reaktivní kompozice vyznačená tím, že se sestává hmotnostně z 25 až 50 dílů soli kyseliny salicylové s tris-(dimethylaminometyl) fenolem, a 100 dílů epoxidového telechelického předpolymeru o střední molekulové hmotnosti 450 až 1 000, střední epoxidové funkčnosti 2,2 až 3,2 a obsahu epoxidových skupin 0,250 až 0,420 mol/100 g nebo novolakového epoxidu o střední molekulové hmotnosti 390 až 560, střední epoxidové funkčnosti 2,5 až 3,5 a obsahu epoxidových skupin 0,540 až 0,640 mol/100 g.