



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 289

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.4
C 08 L 63/00

(21) PV 3950-88.E
(22) Přihlášeno 08 06 88

(40) Zveřejněno 12 09 89
(45) Vydáno 16 01 91

(75)

Autor vynálezu

DOBÁŠ IVAN ing. CSc., PARDUBICE,
PATEV NIKOLAJ ing.,
LACHMANN ZDENĚK ing., PRAHA

(54)

Nízkoviskózní epoxidové kompozice pro
vakuoinjekční impregnaci

(57) Kompozice se vyznačují velmi dobrou tekutostí, dostatečně dlouhou dobou zpracovatelnosti a po vytvrzení dobrou tvarovou stálostí za tepla. Používají se hlavně k impregnaci, ale také k zalévání a odlévání. Sestávají z epoxidové pryskyřice o střední funkčnosti 1,8 až 4,0, aromatického N-glycidyl- a/nebo N,N-diglycidylaminu a alespoň jednoho tvrdidla ze skupiny zahrnující alkyl- a/nebo alkoxy- a/nebo arylsubstituované močoviny a bis-močoviny, popřípadě halogenované na aromatickém jádře, anhydridy cykloalifatických nebo aromatických di- až tetrakarboxylových kyselin a imidazol a/nebo jeho deriváty.

Vynález se týká nízkoviskózních epoxidových kompozic, které jsou vhodné pro impregnaci vláknitých výztuží vakuoinkjekční technologií.

Dosud známé epoxidové kompozice určené k vakuoinkjekční impregnaci vláknité výztuže řeší problém snížení viskozity např. přidávkem glycidyletherů alifatických alkoholů nebo diolů k nízkomolekulárním epoxidům (Jahn H.: Epoxidharze, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969, str. 188 až 189). Tato řešení mají nevýhodu v silném poklesu teploty skelného přechodu vytvrzených epoxidových matic. Z fyziologického hlediska jsou proti použití těchto ředidel rovněž námitky pro jejich vysokou toxicitu. Novějším řešením jsou kombinace nízkomolekulárních epoxidů s estery kyseliny akrylové a methakrylové (čs. autorské osvědčení č. 258 335). Je známo použití kompozice složené ze 100 hmot. dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu s epoxyequivalentem 0,48 až 0,53 mol/100 g, ze 60 hmot. dílů 1,6-hexandiolakrylátu a 44 hmot. dílů isofofordiaminu. Tato kompozice má při 20 °C viskozitu 80 mPa.s, která se po 180 minutách zvýší na 2 400 mPa.s (brit. patent č. 2 068 001, USA patent č. 4 051 195). Vysoké dávkování akrylátu snižuje teplotu skelného přechodu matrice na max. 80 °C. Viskozitu epoxidových kompozic lze i při nižším dávkování reaktivních ředidel snížit zvýšením teploty. Nutnou podmínkou pro možnost ovlivnění viskozity zvýšením teploty je použití vhodných tvrdidel. Je také známa epoxidová kompozice složená ze 100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice dianového typu s epoxyequivalentem 0,48 až 0,53 mol/100 g, ze 20 hmot. dílů 2-ethylhexylakrylátu, latentního tvrdidla 2,6-tolylen-bis-(N',N'-dimethylmočoviny), 2,5 hmot. dílu hydrochinonu a 0,4 hmot. dílu komplexu fluoridu boritého s monoethylaminem. Tato kompozice má při 60 °C viskozitu 80 mPa.s, po 240 minutách vzroste viskozita na 120 mPa.s. Vytvrzená kompozice má teplotu skelného přechodu maximálně 90 °C (čs. autorské osvědčení č. 258 335). Použití akrylátů jako reaktivních ředidel snižuje teplotní odolnost kompozitů. Akryláty jsou z fyziologického hlediska klasifikovány jako látky pachově obtížné. Při aplikaci podtlaku při vakuoinkjekční impregnaci až -0,09 mPa se sníží teplota varu akrylátu až na teplotu impregnace, což vede k tvorbě dutin v matrici a ke znehodnocení kompozitu.

Uvedené nedostatky odstraňuje předložený vynález. Jeho předmětem jsou nízkoviskózní epoxidové kompozice pro vakuoinkjekční impregnaci s velmi dobrou tekutostí, dlouhou dobou zpracovatelnosti a dobrou tvarovou stálostí za tepla po vytvrzení. Tyto kompozice obsahují epoxidovou pryskyřici, aromatický N-glycidyl- nebo N,N-diglycidylamin, tvrdidlo a případně aditiva, zejména typu urychlovačů, inhibitorů, retarderů hoření, plastifikátorů, flexibilizátorů, pigmentů a barviv. Podstata vynálezu spočívá v tom, že kompozice na 100 hmot. dílů epoxidové pryskyřice o střední funkčnosti 1,8 až 4,0 obsahují 10 až 200 hmot. dílů aromatického N-glycidyl- nebo N,N-diglycidylaminu a alespoň jedno tvrdidlo ze skupiny zahrnující alkyl- a/nebo alkoxy- a/nebo arylsubstituované močoviny a bismočoviny, popřípadě halogenované na aromatickém jádře, s počtem uhlíkových atomů v alkylové nebo alkoxylové skupině 1 až 6 a v arylové skupině 6 až 12 v množství do 20 hmot. dílů, anhydridy cykloalifatických nebo aromatických di- až tetrakarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 4 až 25 v množství do 400 hmot. dílů a imidazol a/nebo jeho deriváty v množství do 20 hmot. dílů.

Výhodou systému podle vynálezu je nízká tenze par při podtlaku blížícímu se -0,09 mPa ve srovnání se systémy obsahujícími jako reaktivní ředidla akryláty, tudíž možnost výroby kompozitních materiálů bez dutin v matrici. Vzhledem k aromatickému charakteru použitých reaktivních ředidel jsou teplotní odolnosti vytvrzených kompozitů na bázi kompozic podle vynálezu nejméně o 20 °C vyšší než obdobných systémů používajících jako reaktivní ředidla akryláty nebo alifatické glycidylethery. Kompozice podle vynálezu nejsou pachově obtížné jako kompozice s akryláty a jsou méně toxické než kompozice s alifatickými glycidylethery.

Jako epoxidové pryskyřice se používají sloučeniny o molekulové hmotnosti 86 až 4 000 a o obsahu epoxidových skupin 0,01 až 2,0 ekvivalentu na 100 g. Patří sem zejména kondenzáty epichlorhydrinu s polyhydroxysloučeninami typu dvou-, tří- a čtyřfunkčních fenolů,

případně alkoholů, dále polykarboxylových kyselin, aminů, amidů apod. Dále sem patří látky vzniklé epoxidací nenasyčených sloučenin. Používají se jednotlivě nebo ve směsích.

Jako aromatické N-glycidylové sloučeniny se používají N-glycidyl a N,N-diglycidylderiváty primárních a/nebo sekundárních aminů obsahujících jeden nebo více aromatických kruhů. Aromatický kruh může být dále substituován např. alkylskupinami s počtem uhlíků 1 až 5, halogenovými atomy, alkoxy skupinami s počtem uhlíků 1 až 5 nebo hydroxylovými skupinami. Jako příklad použitých glycidylderivátů lze uvést N,N-diglycidylanilin, N,N-diglycidyl-p-toluidin, N,N-diglycidyl-o-anisidin, N,N-diglycidyl-p-chloranilin, N,N-diglycidyl-o-bromanilin, N,N-diglycidyl-m-ethylanilin nebo N-methyl-N-glycidylanilin.

Rozhodující vliv na zpracovatelské vlastnosti i na vlastnosti po vytvrzení epoxidových kompozic mají též použitá tvrdidla. V případě směsí podle předloženého vynálezu se používají taková tvrdidla, která za normální teploty téměř nereagují s epoxidovými skupinami a k reakci dochází teprve při pracovních podmínkách. Dosahuje se tím dostatečně dlouhé doby zpracovatelnosti směsi. Jsou to např. 2,6-tolylen-bis-(N',N'-dimethylmočovina), 2,4-tolylen-bis-(N',N'-dimethylmočovina), N,N-dimethyl-N'-(4-chlorfenyl)-močovina, N,N-dimethoxy-N'-(4-chlorfenyl)močovina, ftalanhydrid, hexahydroftalanhydrid, methylnadice-anhydrid, anhydrid kyseliny pyromellitové, 2-ethyl-4-methylimidazol, 2,4-dimethylimidazol aj.

Nízkoviskózní epoxidové kompozice podle vynálezu jsou určeny zejména pro vakuoinkjekční impregnaci, ale dají se dobře použít i k zalévání a odlévání.

Příklad 1

Nízkoviskózní epoxidová kompozice pro vakuoinkjekční impregnaci

Kompozice se skládá ze 100 hmot. dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice dianového typu o epoxyequivalentu 0,50 mol/100 g, 27 hmot. dílů N,N-diglycidylanilinu o epoxyequivalentu 0,87 mol/100 g, 6,7 dílů směsi 2,4-tolylen-bis-(N',N'-dimethylmočoviny) s 2,6-tolylen-bis-(N',N'-dimethylmočovinou) ve hmot. poměru 4 : 1, 1,3 hmot. dílů hydrochinonu a 0,27 hmot. dílů komplexu fluoridu boritého s monomethylaminem.

Nízkomolekulární epoxidová pryskyřice se spolu s N,N-diglycidylanilinem zahřeje na teplotu 70 °C do směsi se přidají ostatní složky. Směs se udržuje za míchání při teplotě 70 °C po dobu 20 minut a pak se zfiltruje. Získaná kompozice má při uvedené teplotě viskozitu 100 mPa.s, která se po 240 minutách zvýší na 160 mPa.s.

Do dvoudílné formy opatřené na protilehlých stranách kohouty se založí skleněná tkanina keprové vazby EV-99-206-341 v množství odpovídajícím obsahu 60 % hmot. skla v konečném kompozitu. Forma se umístí do sušárny a vytemperuje na 70 °C stejně jako impregnační kompozice. Pomocí podtlaku ve formě -0,09 MPa a vnějšího přetlaku 0,2 MPa se potom skleněná výztuž ve formě prosytí kompozicí. Po uzavření kohoutů formy se teplota zvýší na 100 °C a obsah se vytvrzuje po dobu 180 minut.

Vytvrzený kompozit vykazuje při 20 °C tyto fyzikální vlastnosti (měřeno ve směru osnovy skleněné výztuže):

Mez pevnosti v ohybu	380 MPa
Modul pružnosti v ohybu	20 GPa
Interlaminární pevnost	60 MPa
Teplota skelného přechodu	110 °C (měřeno pomocí DSC)

Příklad 2

Nízkoviskózní epoxidová kompozice pro vakuoinkjekční impregnaci s vysokou teplotní odolností

Kompozice se skládá ze 100 hmot. dílů polyfunkční epoxidové pryskyřice na bázi N,N,N',N'-tetraglycidyl-4,4'-diaminodifenylmethanu o epoxyequivalentu 0,83 mol/100 g,

75 hmot. dílu N,N-diglycidylanilinu o epoxyequivalentu 0,87 mol/100 g, 221 hmot. dílu anhydridu kyseliny methyltetrahydroftalové a 0,8 hmot. dílu 2-diethylaminoethanolu.

Uvedené složky se smísí a za míchání se vytemperují na teplotu 50 °C, kdy má vzniklá kompozice viskozitu 90 mPa.s. Po 180 minutách udržování na teplotě impregnace se viskozita zvýší na 140 mPa.s.

Takto připravenou impregnační kompozicí se postupem uvedeným v příkladu 1 naimpregnuje skleněná tkanina EV-99-341 a obsah formy se vytvrzuje při teplotě 100 °C po dobu 120 minut, načež se dotvrzuje stejnou dobu při teplotě 130 °C.

Získaný kompozit vykazuje při 20 °C tyto vlastnosti (měřeno ve směru osnovy skleněné výztuže):

Mez pevnosti v ohybu	400 MPa
Modul pružnosti v ohybu	20 GPa
Interlaminární pevnost	65 MPa
Teplota skelného přechodu	155 °C (měřeno pomocí DSC).

Příklad 3

Nízkoviskózní epoxidová kompozice pro vakuoinjekční impregnaci s vysokou teplotní odolností

Kompozice se skládá ze 100 hmot. dílu epoxynovolakové pryskyřice o epoxyequivalentu 0,54 mol/100 g, 150 hmot. dílu N,N-diglycidyl-p-toluidinu o epoxyequivalentu 0,83 mol/100 g a viskozitě 105 mPa.s/25 °C, 15 hmot. dílu N,N-dimethyl-N'-(4-chlorfenyl)močoviny a 5 hmot. dílu 2-ethyl-4-methylimidazolu.

Složky se smísí a za míchání se vytemperují na teplotu 50 °C. Při této teplotě má vzniklá impregnační kompozice viskozitu 120 mPa.s, která se po 180 minutách udržování kompozice na teplotě impregnace zvýší na 170 mPa.s.

Postupem popsáním v příkladu 1 se připraví kompozit, který vykazuje při 20 °C tyto vlastnosti (měřeno ve směru osnovy skleněné výztuže):

Mez pevnosti v ohybu	380 MPa
Modul pružnosti v ohybu	20 GPa
Interlaminární pevnost	65 MPa
Teplota skelného přechodu	140 °C (měřeno pomocí DSC).

Příklad 4

Nízkoviskózní epoxidová kompozice pro vakuoinjekční impregnaci se sníženou hořlavostí

Kompozice se skládá ze 100 hmot. dílu epoxidové pryskyřice na bázi tetrabromdianu s epoxyequivalentem 0,32 mol/100 g, 75 hmot. dílu N,N-diglycidyl-p-chloranilinu o epoxyequivalentu 0,79 mol/100 g a viskozitě 120 mPa.s/25 °C, 25 hmot. dílu N-glycidyl-N-methyl-p-chloranilinu s epoxyequivalentem 0,43 mol/100 g a viskozitou 95 mPa.s/25 °C, 10 hmot. dílu kapalného kaučuku na bázi butadienu a akrylonitrilu s obsahem 28 % hmot. nitrilových skupin a 2,3 % hmot. koncových karboxylových skupin, 12 hmot. dílu N,N-diethoxy-N'-(4-chlorfenyl)močoviny, 1 hmot. dílu hydrochinonu a 0,25 hmot. dílu komplexu fluoridu boritého s monomethylaminem.

Složky se smísí a za míchání se vytemperují na teplotu 70 °C. Při této teplotě má vzniklá kompozice viskozitu 110 mPa.s, která se po 210 minutách udržování na teplotě impregnuje zvýší na 150 mPa.s.

Postupem uvedeným v příkladu 1 se připraví vytvrzený kompozit, který při 20 °C vykazuje tyto fyzikální vlastnosti (měřeno ve směru osnovy skleněné výztuže):

Mez pevnosti v ohybu	380 MPa
Modul pružnosti v ohybu	20 GPa
Interlaminární pevnost	55 MPa
Teplota skelného přechodu	110 °C (měřeno pomocí DSC).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Nízkoviskózní epoxidové kompozice pro vakueinjekční impregnaci s velmi dobrou tekutostí, dostatečně dlouhou dobou zpracovatelnosti a dobrou tvarovou stálostí za tepla po vytvrzení, obsahující epoxidovou pryskyřici, aromatický N-glycidylamin nebo N,N-diglycidylamin, tvrdidla a případně aditiva, zejména typu urychlovačů, inhibitorů, retardérů hoření, plastifikátorů, flexibilizátorů, pigmentů a barviv, vyznačující se tím, že na každých 100 hmotnostních dílů epoxidové pryskyřice o střední funkčnosti 1,8 až 4,0 obsahující 10 až 200 hmotnostních dílů aromatického N-glycidyl- a/nebo N,N-diglycidylaminu a alespoň jedno tvrdidlo ze skupiny zahrnující alkyl- a/nebo alkoxy- a/nebo arylsubstituované močoviny a bismočoviny, popřípadě halogenované na aromatickém jádře, s počtem uhlíkových atomů v alkylové nebo alkoxylové skupině 1 až 6 a v arylové skupině 6 až 12 v množství do 20 hmotnostních dílů, anhydridy cykloalifatických nebo aromatických di- až tetrakarboxylových kyselin s počtem uhlíkových atomů 4 až 25 v množství do 400 hmotnostních dílů a imidazol a/nebo jeho deriváty v množství do 20 hmotnostních dílů.