



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

230644

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 08 G 59/06

(22) Přihlášeno 01 04 83
(21) (PV 2302-83)

(40) Zveřejněno 30 12 83

(45) Vydáno 15 05 86

(75)
Autor vynálezu

WEISNER IVO ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Epoxidový telechelický předpolymer

1

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 tkanivovým skeletem se podstatného zlepšení parametrů dosahuje používáním speciálních kovových monokrystalických vláken, uhlíkových vláken a podobně. Důležitou složkou kompozitů, v podstatné míře rozhodující o jejich parametrech, je však také organické pojivo. Jako pojiva se nejčastěji používají epoxidové, polyuretanové, fenol-formaldehydové nebo polyimidové pryskyřice. Epoxidová pojiva jsou známa dobrými mechanickými parametry a vynikající adhezí i k uhlíkatým vláknům, ale jejich používání je limitováno v poměrně úzkém rozmezí pracovních teplot, daném jednak tvrdovou stabilitou za tepla, jednak dlouhodobou tepelnou odolností. Tepelná odolnost i tvarová stabilita za tepla jsou dány strukturou sítě pojiva, vytvářenou reakcí tvrdidla s epoxidovou složkou, přičemž výraznou roli hraje výchozí funkčnost epoxidové složky i funkčnost tvrdidla. Vedle funkčnosti reagujících složek, která ovlivňuje hustotu sítě vytvrzeného pojiva, je dána závažná role i pravidelné struktuře sítě s minimem poruch. Pouze pravidelná a hustá síť pojiva má výborné mechanické parametry v širokém rozsahu teplot.

Známe 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 měrů s různou molekulovou hmotností a epoxidovou funkcí. Takové epoxidové složky pojiv 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 850 až 3 000, střední epoxidové funkčnosti 3,5 až 10, obsahu epoxidových skupin 0,150 až 0,800 mol/100 g, obsahu mono- a difunkčních složek nejvýše 5 hmot. %, připravitelný polyadici nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic nebo novolakových epoxidů o střední molekulové hmotnosti 340 až 750, střední epoxidové funkčnosti 1,98 až 6,00, s polyfenolickými sloučeninami o střední molekulové hmotnosti 200 až 800 a střední fenolické funkčnosti 2 až 6, při molárním poměru 2 až 30 ku 1.

Polyadice se provádí při teplotách 50 až 250 °C, s výhodou při 80 až 150 °C, dle potřeby v přítomnosti inertních rozpouštědel, za katalýzy známých polyadičních katalyzátorů, s výhodou terciálních aminů, kvarterních amoniových sloučenin, betainů a podobně. Polyadice je ukončena, jestliže vymizí z reakční směsi volné fenolické skupiny, což se zjišťuje kolorimetricky nebo chromatograficky. Z produktu polyadice se dle potřeby oddělují nežádoucí mono- a difunkční epoxidové složky, které způsobují největší narušení pravidelnosti sítě. Oddělení se provádí známými způsoby, s výhodou extrakcí cyklickými uhlovodíky nebo benzinovými frakcemi, či molekulární destilací ve filmu. Nízkomolekulární mono- a difunkční složky je však nezbytné odstranit i z používaných fenolických sloučenin, zejména pak z novolakových pryskyřic. Jedná se především o monofenoly (fenol, krezol) a bisfenoly, které se odstraňují známými způsoby (extrakcí vodou za tlaku, rozpouštědly, molekulární destilací atd.). Obsah těchto látek nemá být větší jak 5 hmot. %.

Telechelické epoxidové předpolymery podle vynálezu jsou polotuhé až pevné hmoty, jejich bod měknutí dosahuje 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, iontově-polymerační a další tvrdidla.

V roli výchozí epoxidové pryskyřice se používají s výhodou nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi dianu, bisfenolu F, rezorcínu, tetrakis-(hydroxyfenyl)etanu a další, pečlivě zbavené monofunkčních složek (epichlorhydrin, glycidol, fenylglycideter atd.). Dále se používají epoxidy odvozené od nízkomolekulárních novolakových pryskyřic, s výhodou fenol-formaldehydových nebo krezol-formaldehydových kondenzátů. Extrakcí nebo molekulární destilací se z těchto epoxidů odstraní mono- a difunkční složky pod hranici 5 hmot. %.

V roli polyfenolických sloučenin se používá dian (bisfenol A), dihydroxydifenylmetan (bisfenol F), dihydroxydifenyl, rezorcin, hydrochinon, s výhodou pak nízkomolekulární novolakové pryskyřice na bázi fenolu a krezolu, z nichž byly známým způsobem odděleny monofenoly, bisfenoly a formaldehyd.

Příklad 1

Do skleněné aparatury, vybavené kotvovým míchadlem, kontaktním teploměrem a otopem se předloží 6 900 g (1 mol) rezorcin-novolakového epoxidu o střední epoxidové funkčnosti 5,005 a obsahu epoxidových skupin 0,724 mol/100 g, předem zbaveného mono-diepoxydových sloučenin molekulární destilací na úroveň 1,01 %. Dováží se 220 g (1 mol) bisfenolu F s obsahem fenolu 0,001 % a obsahem trisfenolu 0,1 %. Směs se roztaví a při 120 °C zhomogenizuje, načež se přidá 0,10 % benzyldietylaminu a nechá se při 150 °C probíhat polyadice, jejíž průběh se sleduje testováním obsahu fenolických skupin kolorimetricky roztokem kyseliny jodisté v kyselině octové ledové. Polyadice je ukončena po 5 až 7 hodinách. Připravený epoxidový telechelický předpolymer má střední molekulovou hmotnost 888, střední epoxidovou funkčnost 5,67 a obsahuje 0,638 mol/100 g epoxidových skupin. 100 hmot. dílů předpolymeru se v tavenině mísí s 5 g soli BF₃, piperidin a vytvrzuje 2 hodiny při 150 °C a 10 hodin při 180 °C. Pojivo má tvarovou stabilitu podle Martense 185 °C, bod zesklňování 178 °C (T_g), pevnost v tahu 76 MPa, tažnost 3,5 %. Ztráta hmotnosti při 180 °C na vzduchu činí po 200 hodinách 0,23 %, při 200 °C 1,5 %.

P ř í k l a d 2

Do popsané aparatury se předloží 10 molů nízkomolekulární dian-epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 350 a střední epoxidové funkčnosti 1,99 a 398 g (1 mol) tetrakis-(hydroxyfenyl) etanu. Směs se vyhřeje na 120 °C a přidá se 0,1 g tetrametylammoniumchloridu. Nechá se proběhnout polyadice, což trvá přibližně 8 hodin. Reakční produkt se při 90 °C trojnásobně extrahuje metylcyklohexanem, čímž obsah bis-(glycidyleterů) v aduktu poklesne na úroveň 3,5 %. Zbytek po extrakci se zbaví těkavých složek vakuovou destilací. Adukt má střední molekulovou hmotnost 973, střední epoxidovou funkčnost 5,86 a obsahuje 0,602 mol/100 g epoxidových skupin. Pojivo vzniklé vytvrzením 100 g aduktu 1,5 g fluoroboritanu zinečnatého při 180 °C, má pevnost v tahu 45,8 MPa, tažnost 6,1 %, bod zesklenní 179 °C. Ztráta hmotnosti na vzduchu po 200 hodinách při 150 °C činí 1,8 %.

P ř í k l a d 3

Do popsané aparatury se předloží 30 molů nízkomolekulární dianepoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 400 a střední epoxidové funkčnosti 1,995 a 695 g resorcin-formaldehdyové pryskyřice (1 mol) o střední fenolické funkčnosti 6,0. Ke směsi se přidá 1,8 g betainu a při 150 °C se nechá proběhnout polyadice. Hotový produkt se extrahuje opakovaně stejnými hmotnostními díly izopropanolu na konečný obsah bis-(glycidyleterů) 4,9 %. Adukt má střední molekulovou hmotnost 2 963, střední epoxidovou funkčnost 5,89 a obsah epoxidových skupin 0,199 mol/100 g. 100 g aduktu se mísí s 11 g diaminodifenylsulfonu a vytvrzuje se 12 hodin při 180 °C. Pojivo má pevnost v tahu 67 MPa, tažnost 1,8 %, bod zesklenní 187 °C a hmotnostní úbytek po 200 hodinách při 180 °C je 1,98 %.

P ř í k l a d 4

Do aparatury se předloží 2 moly novolakového epoxidu o střední molekulové hmotnosti 640, střední epoxidové funkčnosti 4,02, obsahu epoxidových skupin 0,626 mol/100 g, který byl zbaven mono- a difunkčních epoxidových sloučenin molekulární destilací, na hodnotu 1,8 %. Dále 228 g (1 mol) dianu, směs se vyhřeje na 125 °C a přidá se 0,05 g benzyldibutylaminu. Nechá se probíhat polyadice při 125 °C asi po dobu 6 hodin, do vymizení volných fenolických skupin. Získaný adukt má střední molekulovou hmotnost 1 508, střední epoxidovou funkčnost 6,01 a obsah epoxidových skupin 0,399 mol/100 g. Adukt vytvrzený 2 % fluoroboritanu triethylaminu má pevnost v tahu 72 MPa, tažnost 1,5 % a bod zesklenní 197 °C.

P ř í k l a d 5

Do aparatury se předloží 2 moly nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi tetrakis-(hydroxyfenyl)etanu o střední molekulové hmotnosti 410 a střední epoxidové funkčnosti 3,98. Přivází se 1 mol o-krezolového novolaku o střední molekulové hmotnosti 355, střední fenolické funkčnosti 3,022, který byl extrakcí vroucí zbaven mono- a bisfenolu na hodnotu 1,02 %. Směs se vyhřeje na 150 °C, přidá se 0,50 g dimetylanilinu a při 150 °C se nechá probíhat polyadice asi 10 hodin, do vymizení volných fenolických skupin. Získaný adukt má střední molekulovou hmotnost 1 175, střední epoxidovou funkčnost 9,0 a obsah epoxidových skupin 0,766 mol/100 g. 100 g aduktu se při 150 °C mísí se 47 g diaminodifenylsulfonanu a vytvrzuje se 8 hodin při 150 °C a 5 hodin při 180 °C. Vytvrzená hmota má pevnost v tahu 67 MPa, tažnost 3,1 % a bod zesklenní 188 °C.

P ř í k l a d 6

2 moly o-krezolnovolakového epoxidu o střední molekulové hmotnosti 710, střední epoxidové funkčnosti 5,8 a celkovém obsahu mono- a diepoxidových složek 0,11 % se při 160 °C polykondenzuje s 228 g (1 mol) dianu, za katalýzy 0,5 g trimetylbenzylammonium chloridu, po dobu přibližně 7 hodin. Získaný adukt má střední molekulovou hmotnost 1 650, střední epoxidovou funkčnost 9,6 a obsah epoxidových skupin 0,582 mol/100 g. 100 g aduktu se vyhře-

230644

4

Je na 150 °C a mísí se s 38 g diaminodifenylsulfonu, vytvrzuje se 8 hodin při 150 °C a 4 hodiny při 185 °C. Pojivo má pevnost v tahu 69 MPa, tažnost 1,9 % a bod zesklenní 192 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Epoxidový telechelický předpolymer vyznačený střední molekulovou hmotností 850 až 3 000, střední epoxidovou funkčností 3,5 až 10, obsahem epoxidových skupin 0,150 až 0,800 mol/100 g, obsahem mono- a diepoxidových složek nejvýše 5 %, připravitelný polyadici nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic nebo novolakových epoxidů o střední molekulové hmotnosti 340 až 750, střední epoxidové funkčností 1,98 až 6,00, s polyfenolickými sloučeninami o střední molekulové hmotnosti 200 až 800 a střední fenolické funkčností 2 až 6, při molárním poměru 2 až 30 ku 1.