

Polymery a plasty v praxi

EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

pospisil@gascontrolplast.cz

29716@mail.muni.cz

LEKCE	datum	téma
1	16.II.	Úvod do předmětu - Základy syntézy polymerů. Struktura a názvosloví polymerů
2	23.II.	Polyetylén a kopolymery etylénu
3	2.III.	Polypropylén a kopolymery propylénu
4	9.III.	Polyvinylchlorid, měkčené a neměkčené PVC
5	16.III.	Styrénové termoplasty
6	23.III.	Polyamidy
7	30.III.	Polyestery
8	6.IV.	VELIKONOCE
9	20.IV.	Fenolformaldehydové pryskyřice
10	20.IV.	Epoxidové pryskyřice,
11	27.IV.	Degradace polymerů – základní informace Polyuretany
12	4.V.	Silikony, Síťované elastomerní materiály
13	11.V.	KOLOKVIUM

EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE – hlavní oblasti použití

- **Lepidla**
- **Tmely**
- **Lamináty**
- **Lisovací hmoty**
- **Práškové barvy**
- **KAPALNÉ BARVY A LAKY**
-

EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE – hlavní oblasti použití (USA, 1993)

Aplikace	%
Ochranné nátěry	51
Elektrotechnika	13
Vyztužené plasty	8
Lepidla a tmely	7,25
Lisování a odlévání	7,25
Podlahoviny	6,25
Ostatní	7,25

EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE – MATERIÁL MNOHA PODOB

- **NÍZKOVISKÓZNÍ NÁTĚROVÉ HMOTY,**
- **STŘEDNĚ VISKÓZNÍ LEPIDLA A
TMELY,**
- **PEVNÉ PRÁŠKOVÉ NÁTĚROVÉ
HMOTY**
- **.....**

EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE versus OSTATNÍ TERMOSETY

EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE

- **VYSOKÁ CENA**
- **VÝBORNÉ
VLASTNOSTI
OBECNĚ**
- **KVANTITATIVNĚ
VYROBA NEJNIŽŠÍ**

OSTATNÍ TERMOSETY

- **NIŽŠÍ AŽ NÍZKÁ CENA**
- **VLASTNOSTI HORŠÍ
NEŽ EPOXYDOVÉ
PRYSKYŘICE OBECNĚ**
- **KVANTITATIVNĚ
VYROBA OBECNĚ
VYŠŠÍ**

POLYTECHNICKÁ KNIZNICE
SNTL



PRÁCE S LEPIDLY A TMĚLY

M. OSTEN

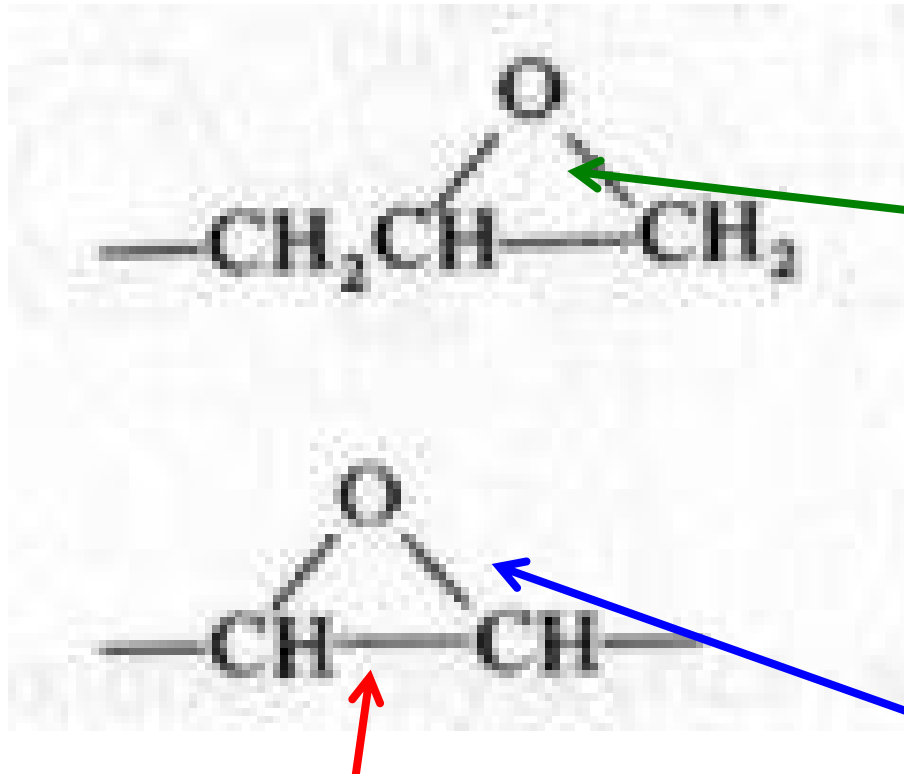


25. 4. 2016

POLYMERY A PLASTY V PRAXI
EPOXIDY_10 - 2016

7

EPOXIDY – trochu chemie 1



EPOXIDOVÁ (OXIRANOVÁ) SKUPINA

Epoxidové pryskyřice je možno rozdělit na dvě skupiny:

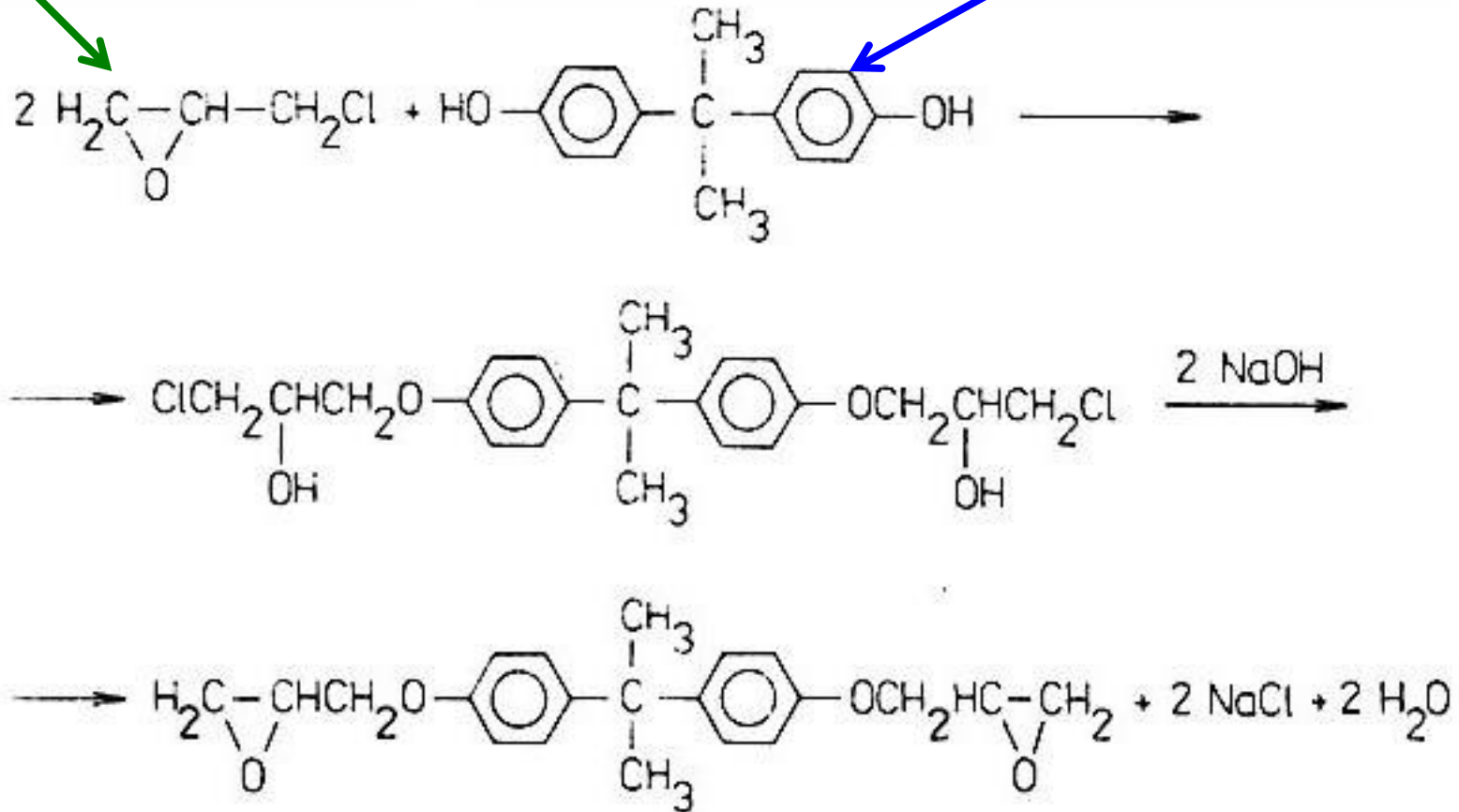
- **OBSAHUJÍCÍ GLYCIDILOVÉ SKUPINY** vzniklé reakcí **EPICHLORHYDRINU + DIFUNKČNÍ SLOUČENINY** (bisfenoly, aromatické aminy, dikarboxylové skupiny, alifatické dioly atd.)

- **OBSAHUJÍCÍ EPOXIDOVÉ SKUPINY** vzniklé **EPOXIDACÍ NENASYCENÝCH SLOUČENIN**

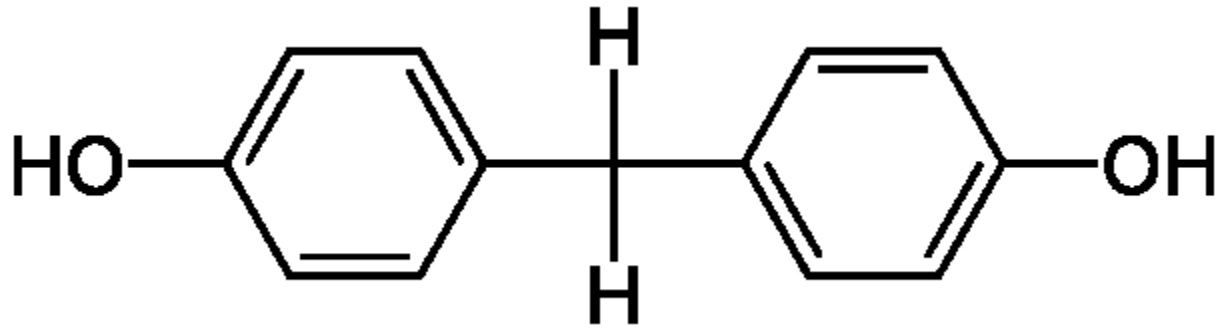
EPOXIDY – trochu chemie 2/1

EPICHLORHYDRIN

BISFENOL A



EPOXIDY – trochu chemie 2/2

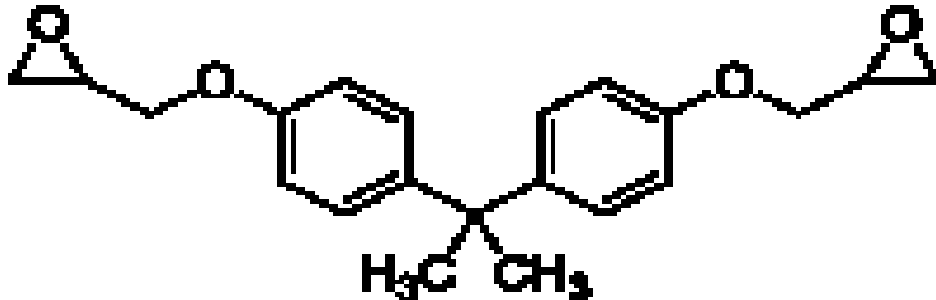


Bis(4-hydroxyphenyl)methane

Bisphenol F epoxy resin

Bisphenol F may also undergo epoxidation in a similar fashion to bisphenol A. Compared to **DGEBA**, bisphenol F epoxy resins have lower viscosity and a higher mean epoxy content per gramme, which (once cured) gives them increased chemical resistance.

DGEBA



EPOXIDY – trochu chemie 3

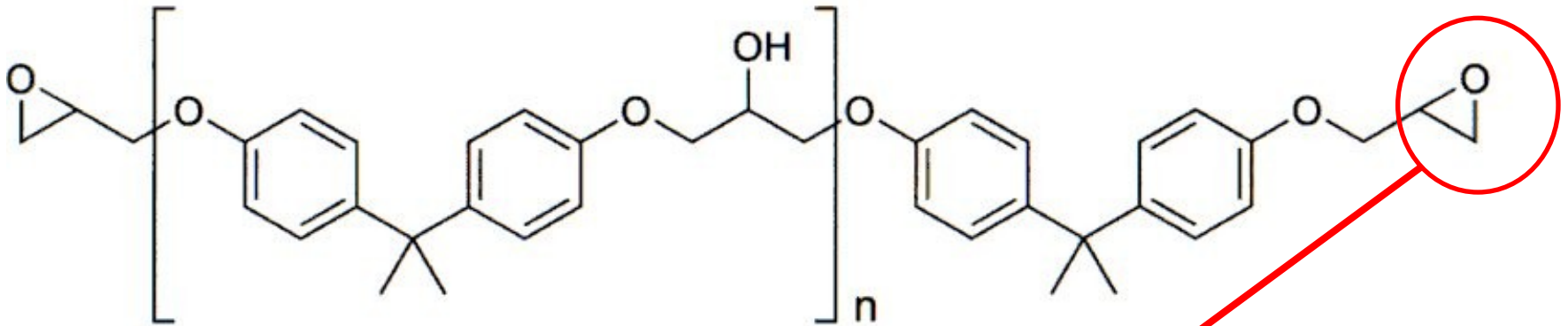
Co s tou H₂O a NaCl?

- Produkt se zředí toluenem,
- NaCl se vysráží a odfiltruje,
- Oddestiluje se voda, toluen a nezreagovaný epichlorhydrin

Regulace molekulové hmotnosti

- Poměrem epichlorhydrin/dian

EPOXIDY – trochu chemie 4



Molekulová hmotnost: $x \cdot 10^2 - y \cdot 10^3$

EPOXIDOVÉ ČÍSLO: MOLY EPOXIDU/kg pryskyřice

EPOXIDOVÝ EKVIVALENT: g pryskyřice OBSAHUJÍCÍ JEDEN MOL EPOXIDU

EPOXIDY – pár komerčních typů 1/1

Tab. 19.1. Charakteristiky základních typů pryskyfic *ChS Epoxy* a *Epikote* (výrobce Shell)

Typ	<i>ChS Epoxy 510</i> <i>Epikote 828</i>	<i>ChS Epoxy 222</i> <i>Epikote 1001</i>	<i>ChS Epoxy 111</i> <i>Epikote 1004</i>	<i>ChS Epoxy 040 BX40</i> <i>Epikote 1007</i>
Epoxidový ekvivalent ¹⁾ /g mol ⁻¹	188 až 200	445 až 515	910 až 1 050	1 800 až 2 200
Epoxidová hodnota ²⁾ /g mol ⁻¹	0,50 až 0,54	0,194 až 0,225	0,095 až 0,11	0,04 až 0,05
Hydroxylová hodnota ³⁾ /g mol ⁻¹	–	0,29	0,33	0,36
\bar{M}_n	350 až 400	900	1 350 až 1 400	2 625 až 2 900
T_m (metoda kulička–kroužek)/°C	–	62 až 68	88 až 96	120 až 130

¹⁾ Molární hmotnost epoxidového ekvivalentu.

²⁾ Látkové množství epoxidových ekvivalentů ve 100 g pryskyfice.

³⁾ Látkové množství hydroxylových ekvivalentů 100 g pryskyfice.

EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE se vyrábějí v tuzemsku již cca. 60 let!

METODA KROUŽEK – KULIČKA (ČSN EN 1427): PRYSKYŘICE SE VYTVRDÍ V KROUŽKU DANÉ VÝŠKY A DO NÍ SE PAK VLOŽÍ KULIČKA NORMOVANÉHO PRŮMĚRU ZA ZVYŠUJÍCÍ SE TEPLoty (5 °C/min). Odečte se teploty při průhybu 25 mm. Použití hlavně u asfaltů.

EPOXIDY – pár komerčních typů 1/2

CHS-EPOXY 324

Speciální bezftalátový epoxy systém k přípravě stěrkových hmot a tmelů

CHARAKTERISTIKA

- **CHS-EPOXY 324** je nízkomolekulární epoxidová pryskyřice modifikovaná (změkčovadlem) zvláčňovadlem. **Neobsahuje ftaláty.** Je určena pro zpracování při normální teplotě, **tvrdí se polyaminickými tvrdidly.**

POUŽITÍ

- **CHS-EPOXY 324** se používá k přípravě lepicích kompozic pro lepení kovů, skla, keramiky, porcelánu, dřeva, eternitu, výrobků z očovinoformaldehydových pryskyřic a jiných materiálů, dále k přípravě stěrkových hmot a tmelů ap.

EPOXIDY – pár komerčních typů 1/3

Tvrdidlo > P o m ě r

CHS-Tvrdidlo P11 (VYSOKÉ AMINOVÉ ČÍSLO, malý podíl tvrdidla) >

100: 7 Kratší doba zpracovatelnosti, vysoká chemická odolnost (ca 0,5 h)

TELALIT 0846 > 100:27 Nízkoteplotní vytvrzování, **rychle vytvrzující**

TELALIT 0492 > 100:16 Vysoká houževnatost, **střední doba zpracovatelnosti (1-2 hodiny)**

TELALIT 410 > 100:11 **Krátká doba zpracovatelnosti (cca. 20 minut)**

TELALIT 0563 > 100: 18 Vysoká houževnatost **delší doba zpracovatelnosti (cca. 2 hodiny)**

SPOLCHEMIE Ústí nad Labem má v sortimentu několik desítek epoxidů:

- **lepidla,**
- **tmely,**
- **nátěrové hmoty,**
- **.....**

EPOXIDY – pár komerčních typů 2/1

Lepox Universal

- vysokoviskózní obě složky > menší chyby při míchání,
- nemá plnivo,
- **nemá urychlovač vytvrzování > vytvrzování cca. 240 minut,**
- má změkčovač ftalátové, jako se používá pro PVC (DOP)

Lepox METAL

- vysokoviskózní obě složky > menší chyby při míchání,
- má plnivo – kovový prášek,
- **MÁ URYCHLOVAČ vytvrzování (směs kresolů) > zápach > vytvrzování cca. 60 minut,**
- má změkčovač ftalátové, jako se používá pro PVC (DOP)

EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE se vyrábějí v tuzemsku již cca. 60 let!

EPOXIDY – pár komerčních typů 2/2

DODAVATEL – LACHNER Neratovice

CENY

• **LEPOX UNIVERSAL**

- 45 g > 90 Kč
- 1500 g > 900 Kč

• **LEPOX METAL**

- 150 g > 180 Kč
- 3 kg > 1390 Kč

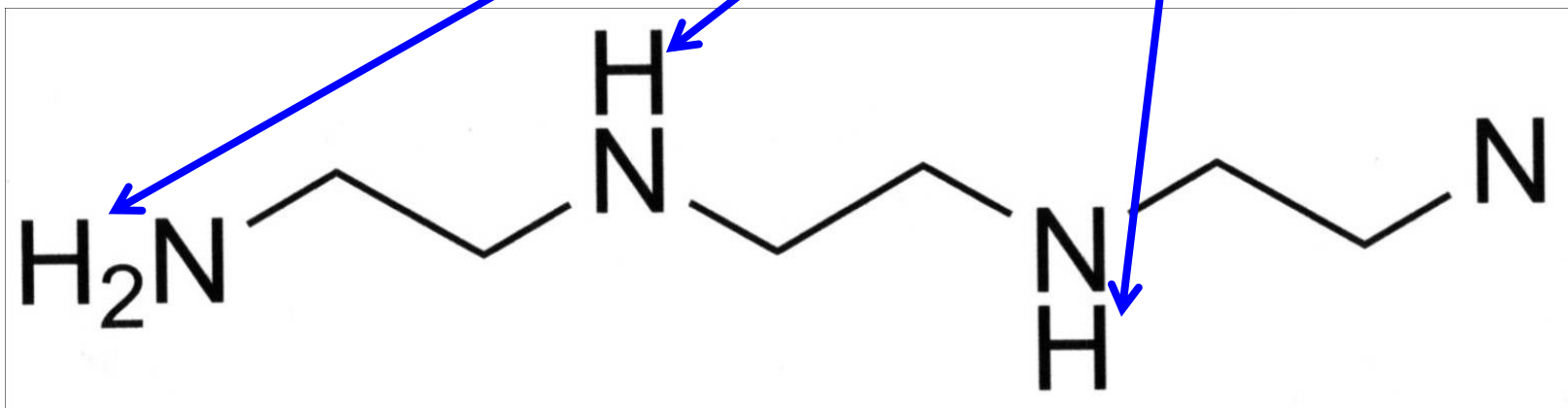
EPOXIDY – VYTVRZOVÁNÍ (sít'ování)

- **Polyadice přes epoxidové skupiny
– nejrozšířenější postup, hlavně
POLYAMINY & ANHYDRIDY
POLYKARBOXYLOVÝCH KYSELIN**
- **Polykondenzace přes – OH**
- **Polymerace epoxidových skupin**

EPOXIDY – trochu chemie 5

VYTVRZOVÁNÍ POLYAMINY

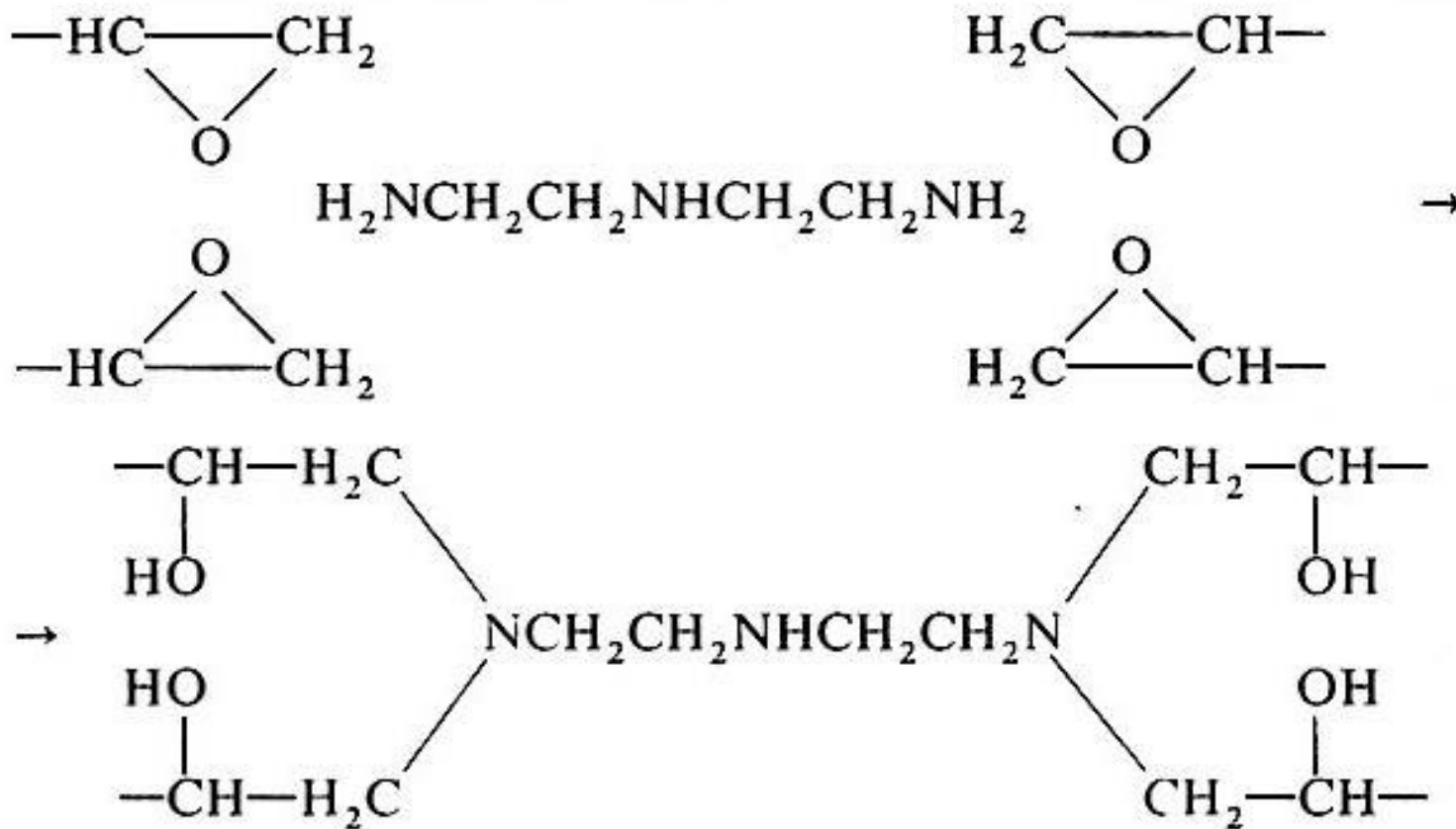
Musejí mít alespoň **TŘI AKTIVNÍ VODÍKY**



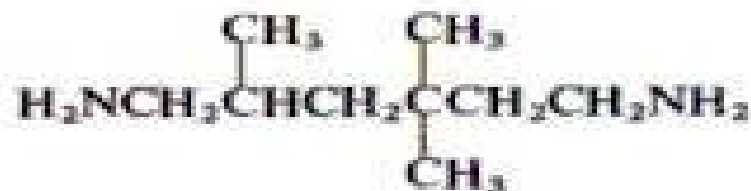
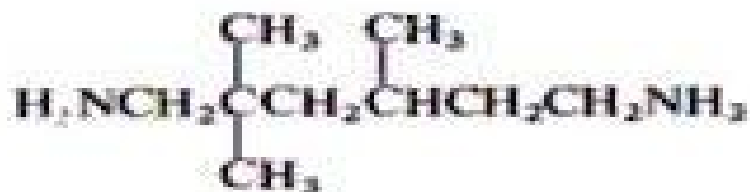
Triethylenetetramin

EPOXIDY – trochu chemie 5/1

VYTVRZOVÁNÍ POLYAMINY

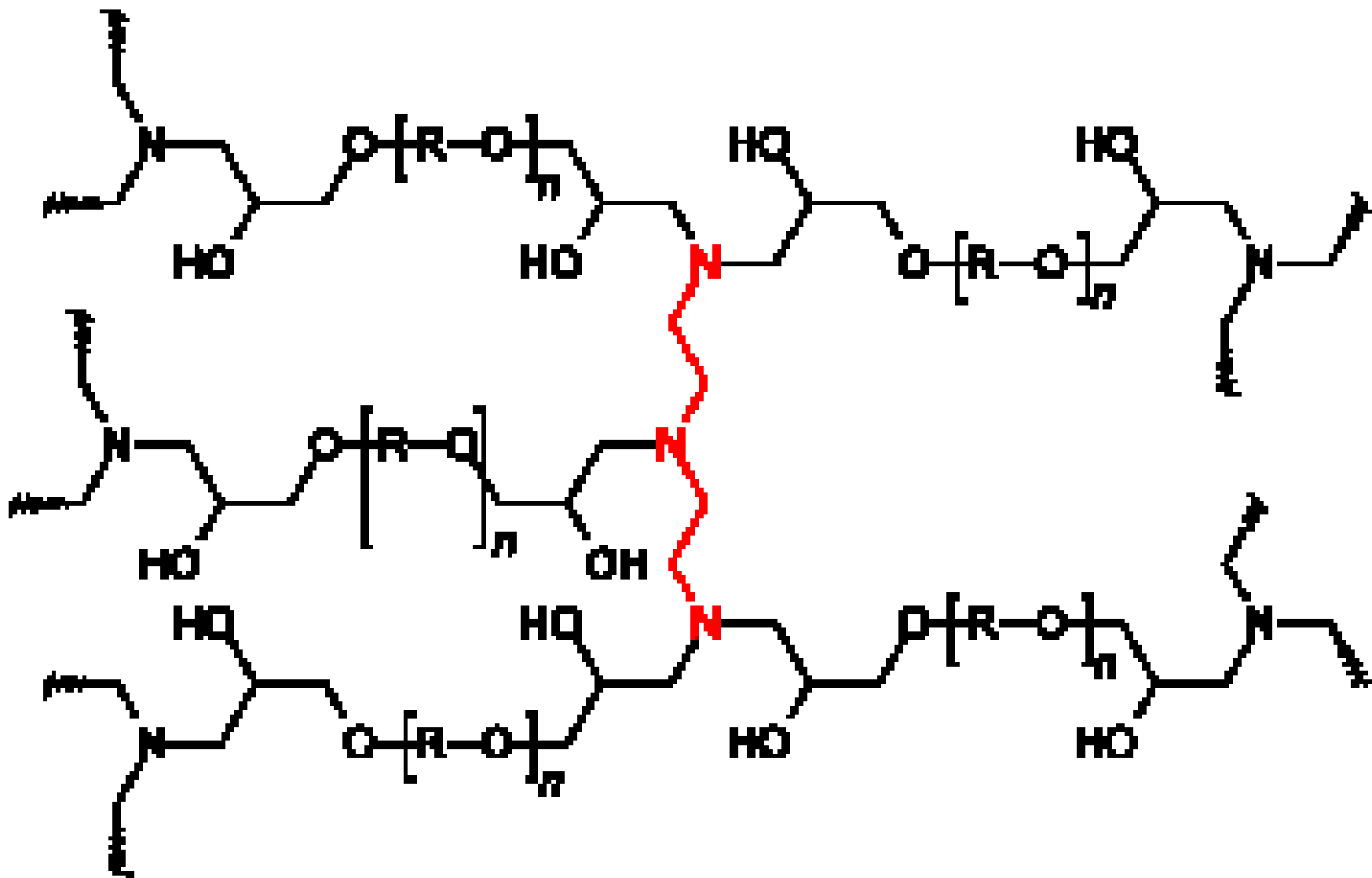


EPOXIDY – další aminová tvrdila



Vytvrzování probíhá za normální teploty, na rozdíl od např. fenoplastů

EPOXIDY – a máme vytvrzeno!



EPOXIDY –VÝPOČET tvrdila

$$\text{množství tvrdidla (v \%, vztaženo na hmotnost EP)} = \frac{\text{aminový ekvivalent polyaminu}}{\text{epoxidový ekvivalent EP}} \cdot 100 \quad (19.18)$$

Příklad

100 g EP o epoxidovém ekvivalentu 200 g mol^{-1} se má vytvrdit diethylentriami-
nem ($M = 103, 16$; 5 aktivních vodíků).

$$\text{množství tvrdidla (v \%)} = \frac{20,63}{200} \cdot 100 = 10,32$$

Existuje mnoho dalších variant tvrdidel na bázi
aktivních vodíků na dusíku, např. oligomerní
adukty s nízkomolekulární epoxidovou

Lepidla

Tmely

Nátěrové hmoty

Lité podlahy

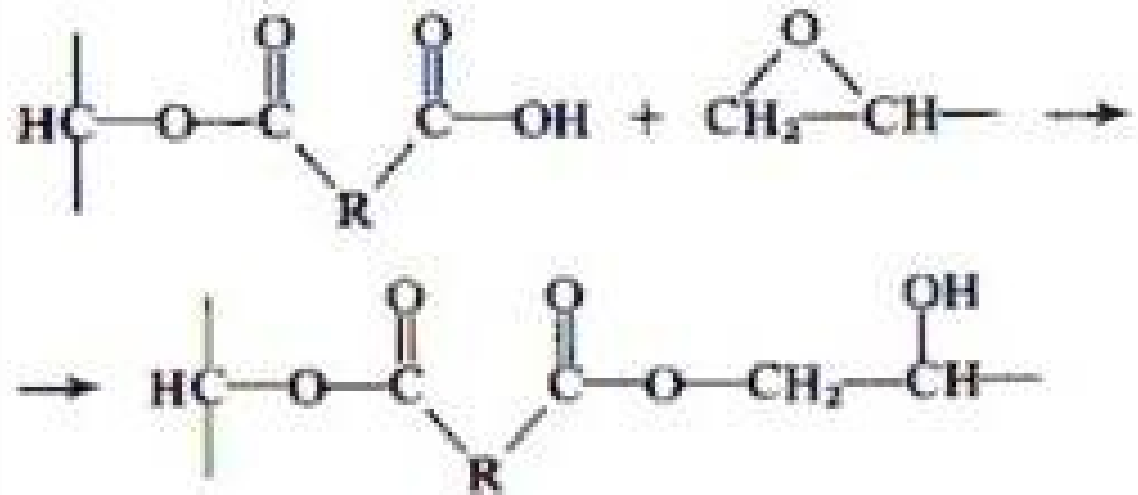
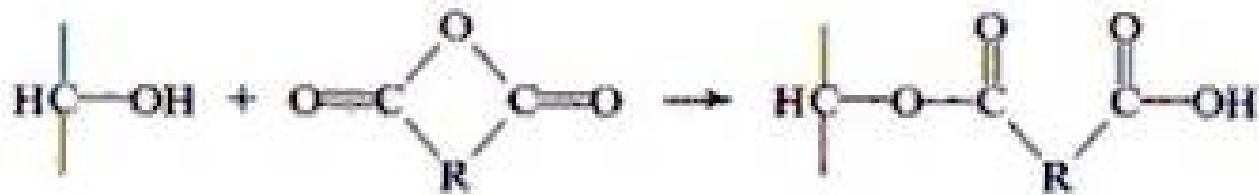
Plastbeton

pryskyřici > **LEPOX**

**Urychlování přísadkou FENOLU, ale přílišně a
donekonečna z toho smrdí FENOL!**

EPOXIDY – trochu chemie 6

VYTVRZOVÁNÍ ANHYDRIDY

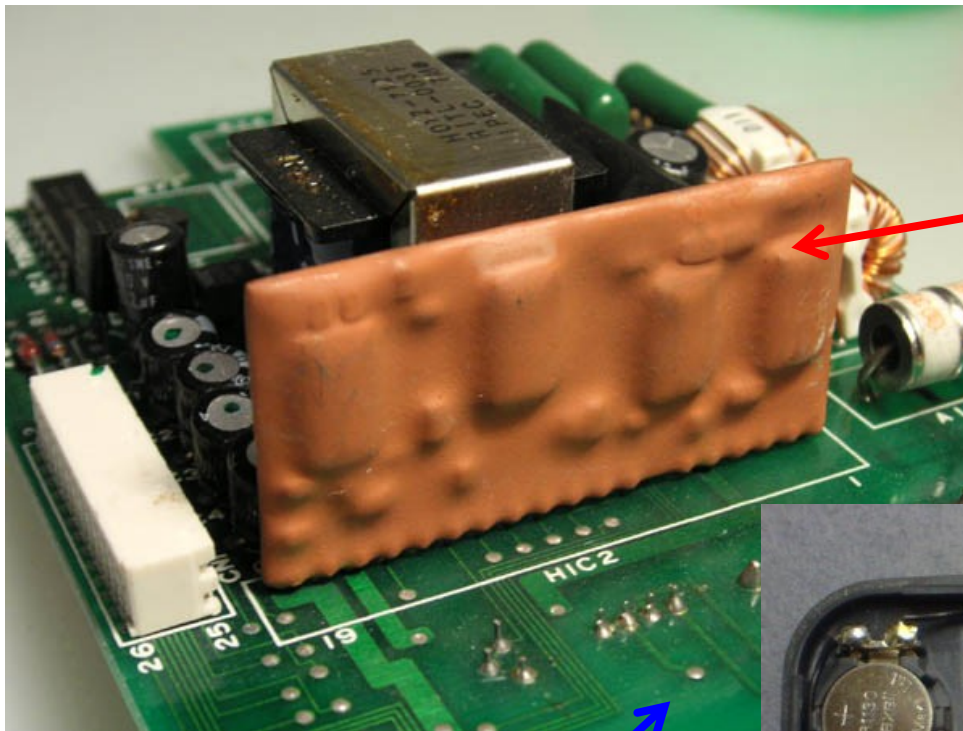


Kysele
katalyzovaná
reakce
epoxidových
skupin za vzniku
etherových
vazeb (-CH₂-O-
CH₂-)

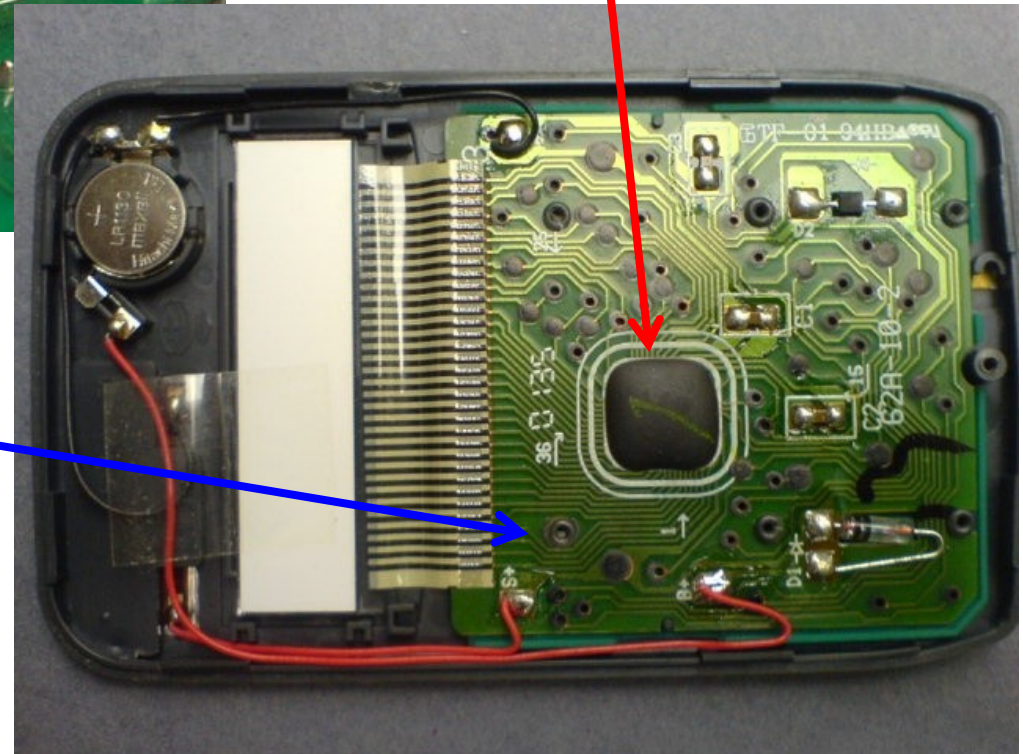
EPOXIDY – VYTVRZOVÁNÍ ANHYDRIDY

- Zalévací pryskyřice,
- Laminace,
- Impregnace elektrických vodičů (laky na dráty a plechy)
- Práškové nátěrové hmoty (výšemolekulární typy)

**ZALITO EPOXIDOVOU
PRYSKYŘICÍ**



**Laminát pro
plošné spoje**



JEDNA Z APLIKAČNÍCH FOREM EPOXIDOVÉHO LEPIDLA

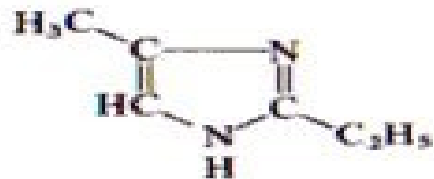


Poměrem složek lze měnit vlastnosti lepeného spoje

- pevný, tvrdý,
- méně pevný, deformovatelný
- u nás lepidlo LEPOX

EPOXIDY – trochu chemie 7

VYTVRZOVÁNÍ BF_3

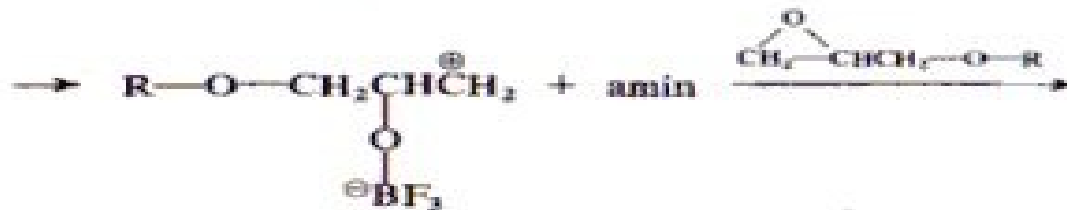


(19.41)



(19.42)

Polymerace glycidyletherů komplexy BF_3 probíhá podle rovnice



(19.43)

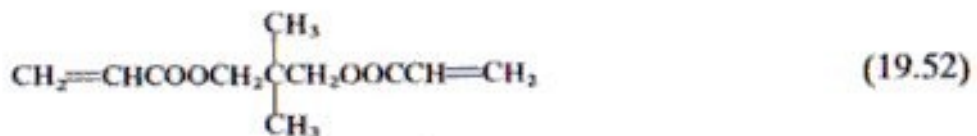
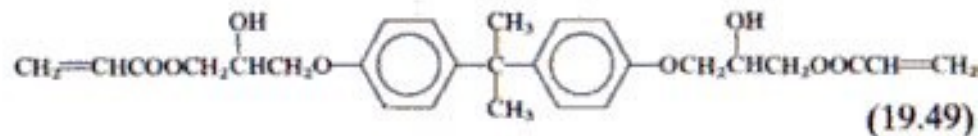


EPOXIDY – VYTVRZOVÁNÍ BF_3

- **Rychlé vytvrzování i za nízkých teplot (0 – 10°C)**
- **Zalévání kabelových koncovek v terénu**
- **Vypalovací laky**

EPOXYESTERY

Kyseliny z Iněného,
sojového oleje > lakařské
pryskyřice > + kobaltové
sušidlo > autooxidace >
zasychání



Polymerace s
REAKTIVNÍMI
KOMONOMERY >
Laky a dentální
pryskyřice tvrditelné
UV zářením

EPOXYESTERY

- Použití **kyseliny akrylové a metakrylové**
> zředění styrénem (60 – 70 % epoxidové pryskyřice) > vytvrzení redox systémy
- **Vysoká chemická odolnost > rotory větrných elektráren v moři, cisterny, potrubí atd.**



25. 4. 2016

POLYMERY A PLASTY V PRAXI
EPOXIDY_10 - 2016

33



25. 4. 2016

POLYMERY A PLASTY V PRAXI
EPOXIDY_10 - 2016

34

PLASTIFIKACE EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC

- **DŮVOD:** ODOLÁVAT ZMĚNÁM TEPLOT BEZ VZNIKU PRASKLIN
- Jak na to?
 - **Monomery** se změkčujícím účinkem
 - **Tvrdidla** se změkčujícím účinkem – dlouhý alifatický řetězec
 - **Změkčovadla** (dibutylftalát, dioktylftalát – změkčovadla známá z použití pro PVC!)

Monomery se změkčujícím účinkem



Reaktivní a nereaktivní ředidla

Nereaktivní

- Xylén, směs xylén – butanol
- Benzylalkohol, dicyklohexyléter

Reaktivní

- Epoxidové pryskyřice s nižším polymeračním stupněm
- Epoxyestery – styrén a jiné reaktivní komonomery

Plniva pro epoxidy 1

Proč plniva používáme?

- Snížení ceny

- Zlepšení vlastností

Anorganická plniva – zvýšení tuhosti

- Skleněná tkanina nebo netkaná textilie
- **UHLÍKOVÁ TKANINA NEBO NETKANÁ TEXTILIE**
- Slída
- Polymerbetony a lité podlahy – neobsahuje (styrén) monomer, jako u nenasycených polyesterových pryskyřic

Organická plniva

- **Mleté vulkanizáty** – potlačení křehkosti

Plniva pro epoxidy 2

Problémy s plnivou v epoxidech

- Sedimentace > nerovnoměrnost vlastností vertikálně
- Adheze plniva k epoxidu > malé zlepšení vlastností

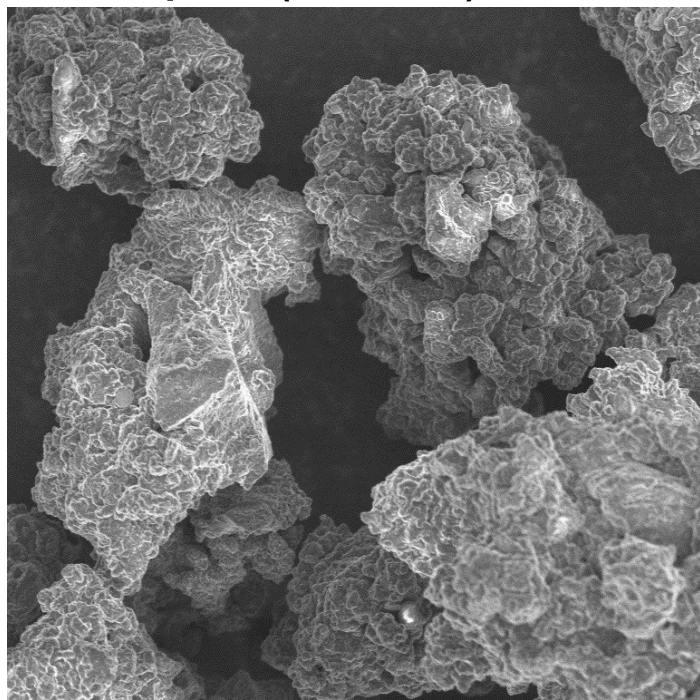
Řešení problémů

- Úprava viskozity > problémy s mícháním a rozlivem
- Úprava povrchu plniva > vyšší cena plniva

Jedná se o velmi jemný speciálně upravovaný pryžový prach, jehož základem je kombinace přírodního a syntetického kaučuku o velikosti mikro částic 0 – 400 μm (AGP4) a 400 – 800 μm (AGP8).

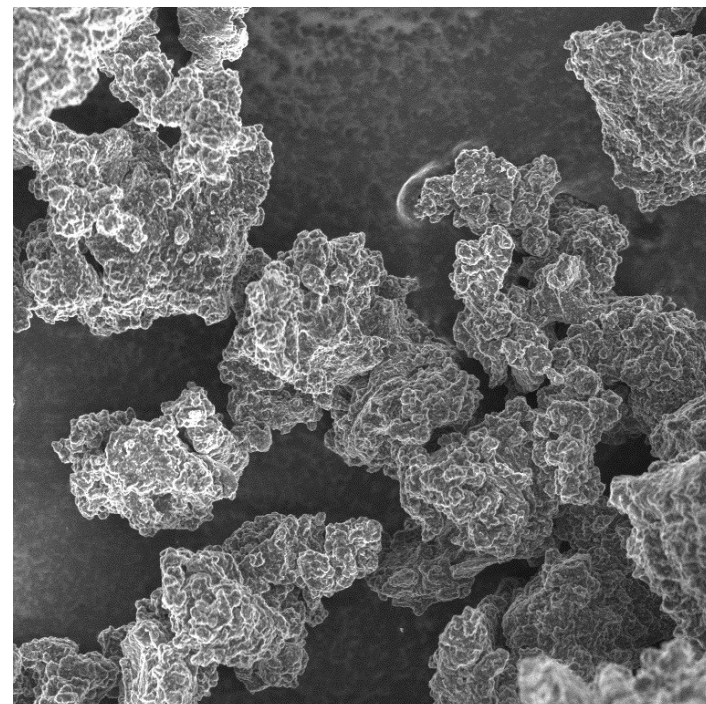
Plniva pro epoxidy 3

Jedná se o velmi jemný speciálně upravovaný pryžový prach, jehož základem je kombinace přírodního a syntetického kaučuku o velikosti mikro částic 0 – 400 μm (AGP4) a 400 – 800 μm (AGP8).



SEM HV: 5.00 kV
SEM MAG: 1.00 kx
Date(m/d/y): 11/14/14

100 μm



SEM HV: 5.00 kV
SEM MAG: 1.00 kx
Date(m/d/y): 11/14/14

WD: 17.4640 mm
Det: SE Detector
PC: 10

50 μm

VEGA\\ TESCAN

Digital Microscopy Imaging

Plniva pro epoxidy 4

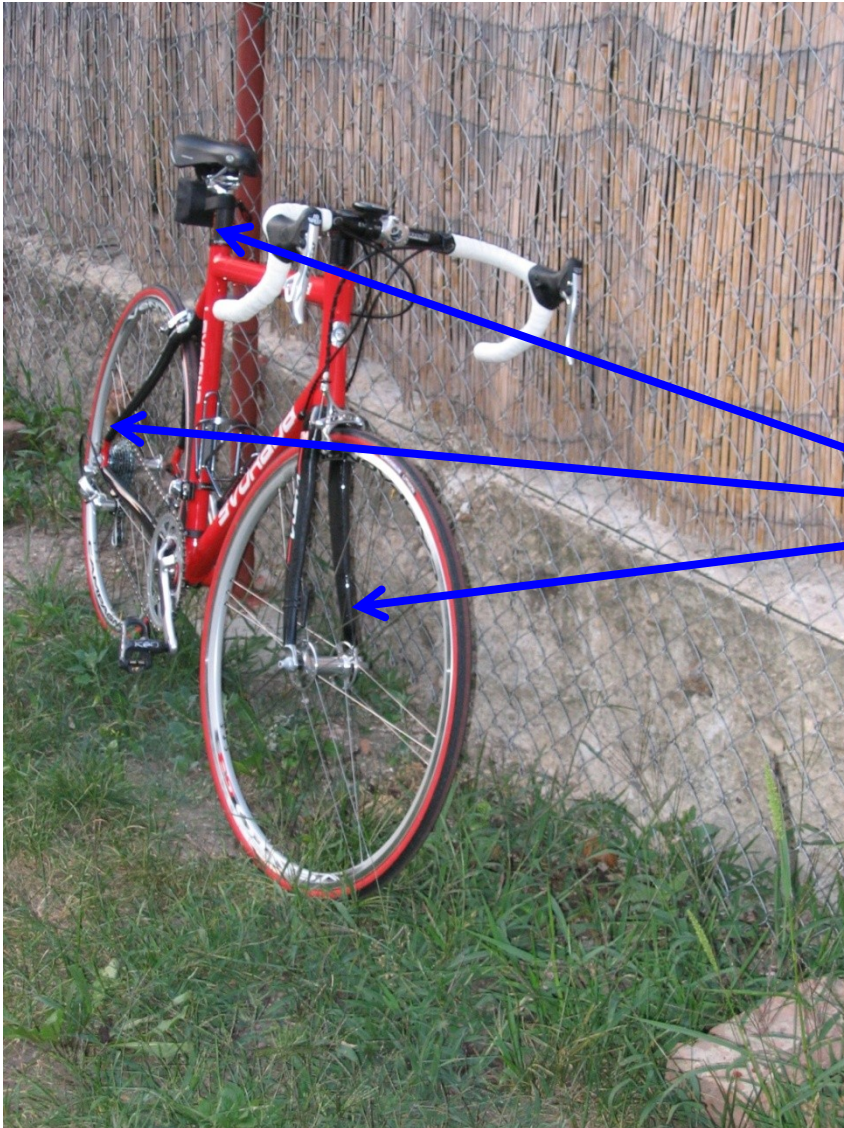
Tab. 1 - Složení aktivního gumového prachu AGP

Analýza	Jednotka	Norma	Materiály			
			AGP 4 TT ^{**})	AGP 8 TT	AGP 4 PT	AGP 8 PT
Kaučuk 1 (NR)	[%]	ASTM E 1131	35,82	37,83	24,51	24,32
Kaučuk 2 (BR/SBR) ^{*)}	[%]	ASTM E 1131	19,49	18,65	26,88	27,13
Saze	[%]	ASTM E 1131	28,90	28,82	28,09	28,20
Popelovina	[%]	ASTM D297-18	7,74	7,15	7,85	8,01
Acetonový extrakt	[%]	ASTM D297-18	8,05	7,55	12,67	12,34

**) rozlišení mezi BR a SBR závisí na typu pneumatik použitých pro výrobu AGP, a proto je tato fáze uváděna jako BR/SBR.*

****) TT označuje AGP vyrobený z nákladních pneumatik (Truck Tires), PT označuje AGP vyrobený z osobních pneumatik (Personal Car Tires).*

VÝZTUŽ epoxidu – uhlíkové vlákno



- **Letadla**
- **Auta**
- **Kola**
- **Lyže**
- **.....**

POUŽITÍ EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC JEŠTĚ JEDNOU

Výrobce v tuzemsku

**SPOLCHEMI Ústí nad Labem, Chs
EPOXY**

Výrobci ve světě

- **3M - ScotchCast**
- **Ciba Geigy - Araldit**
- **.....**

Výhody EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC proti jiným lepidlům

Epoxidové lepidlá mají vlastnosti, ktorými prevyšujú iné druhy, sú to:

- vysoká povrchová aktivita a zmáčateľnosť veľmi širokého sortimentu materiálov,

- vysoká kohezívna pevnosť vytvrdeného lepidla,

- neprítomnosť prchavých zložiek minimalizuje nebezpečenstvo zmršťovania pri vytvrdzovaní a zabezpečuje dobré pracovné podmienky; táto skutočnosť umožňuje, že ani pri lepení veľkých plôch netreba počas vytvrdzovania otvárať lis na uvoľnenie reaktívnych splodín, ako to treba pri mnohých iných typoch (napr. fenolformaldehydové),

- veľmi nízke vnútorné napätie v spoji majú epoxidové lepidlá aj v porovnaní s polyesterami, akrylátmi a vinylovými typmi,

- vysoká odolnosť proti studenému toku (*creepu*),

- široká možnosť modifikácie — výberom rozličných živíc a tvrdív, pridávaním iných polymérov a pridávaním najrôznejších plnív a pigmentov. Podľa potreby možno meniť aj viskozitu.

KONZERVÁTOR & RESTAURÁTOR A EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE

- Hlavně lepidla na sklo, keramiku, kovy dřevo atd.
- Vytvrzování bez vzniku těkavých složek
- Malé smrštění
- Lze plnit a barvit
- Možnost různých rychlostí vytvrzování
- **Tixotropní vlastnosti** použitím např. FUMED SILICA (Sylobloc 44, Sylobloc 45 – Grace Davidson)

KONZERVÁTOR & RESTAURÁTOR A EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE 1

- **Hlavně lepidla** na sklo, keramiku, kovy dřevo atd.
 - LEPOX RAPID – katalýzy fenolem, ale do nekonečna smrdí fenol
 - LEPOX METAL– PLNĚNO KOVOVÝM PRÁŠKEM, PRO OPRAVY KOVOVÝCH ČÁSTÍ
- **Doplňování chybějících částí objektů z kovů, dřeva, kamenné objekty** – vždy plněno vhodnou hmotou (kovový prášek, dřevitá moučka, podrcený kámen)

KONZERVÁTOR & RESTAURÁTOR A EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE 2

- **Konsolidant pro poškozené porézní předměty** – roztok nebo nízkoviskózní pryskyřice
- **Kopie ve formě odlitků** (plněné)
- Po plnění kovem lze galvanicky pokovovat

Co si můžete udělat ve cvičeních z chemie polymerů C3806

- Úlohu s **epoxydy,**
- Úlohu s **nenasycenými polyesterovými pryskyřicemi,**
- **Srovnat si časy gelace**
- **Vliv plniv,**
- **Poměry složek,**
-