

# **Polymery a plasty v praxi**

# **EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE**

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

[pospisil@gascontrolplast.cz](mailto:pospisil@gascontrolplast.cz)

[29716@mail.muni.cz](mailto:29716@mail.muni.cz)

LEKCE	datum	téma
1	16.II.	<b>Úvod do předmětu - Základy syntézy polymerů. Struktura a názvosloví polymerů</b>
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
<b>8</b>	<b>6.IV.</b>	<b>VELIKONOCE</b>
<b>9</b>	<b>20.IV.</b>	<b>Fenolformaldehydové pryskyřice</b>
<b>10</b>	<b>20.IV.</b>	<b>Epoxidové pryskyřice,</b>
11	27.IV.	Degradace polymerů – základní informace <b>Polyuretany</b>
12	4.V.	Silikony, Síťované elastomerní materiály
<b>13</b>	<b>11.V.</b>	<b>KOLOKVIUM</b>

# 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

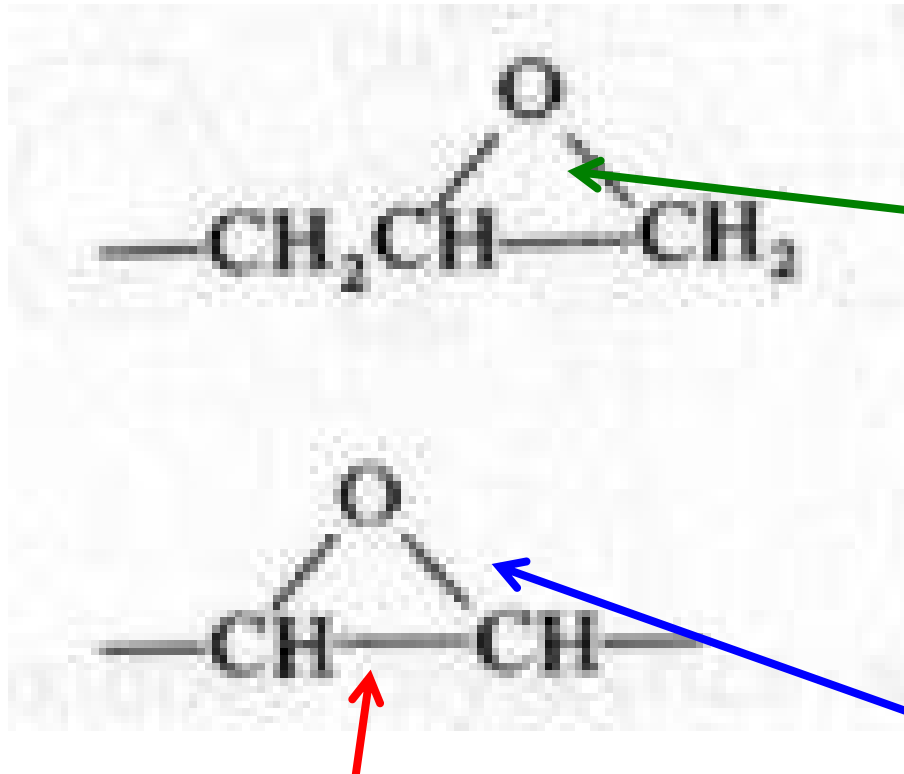


20. 4. 2015

POLYMERY A PLASTY V PRAXI  
EPOXIDY\_10 - 2015

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.)

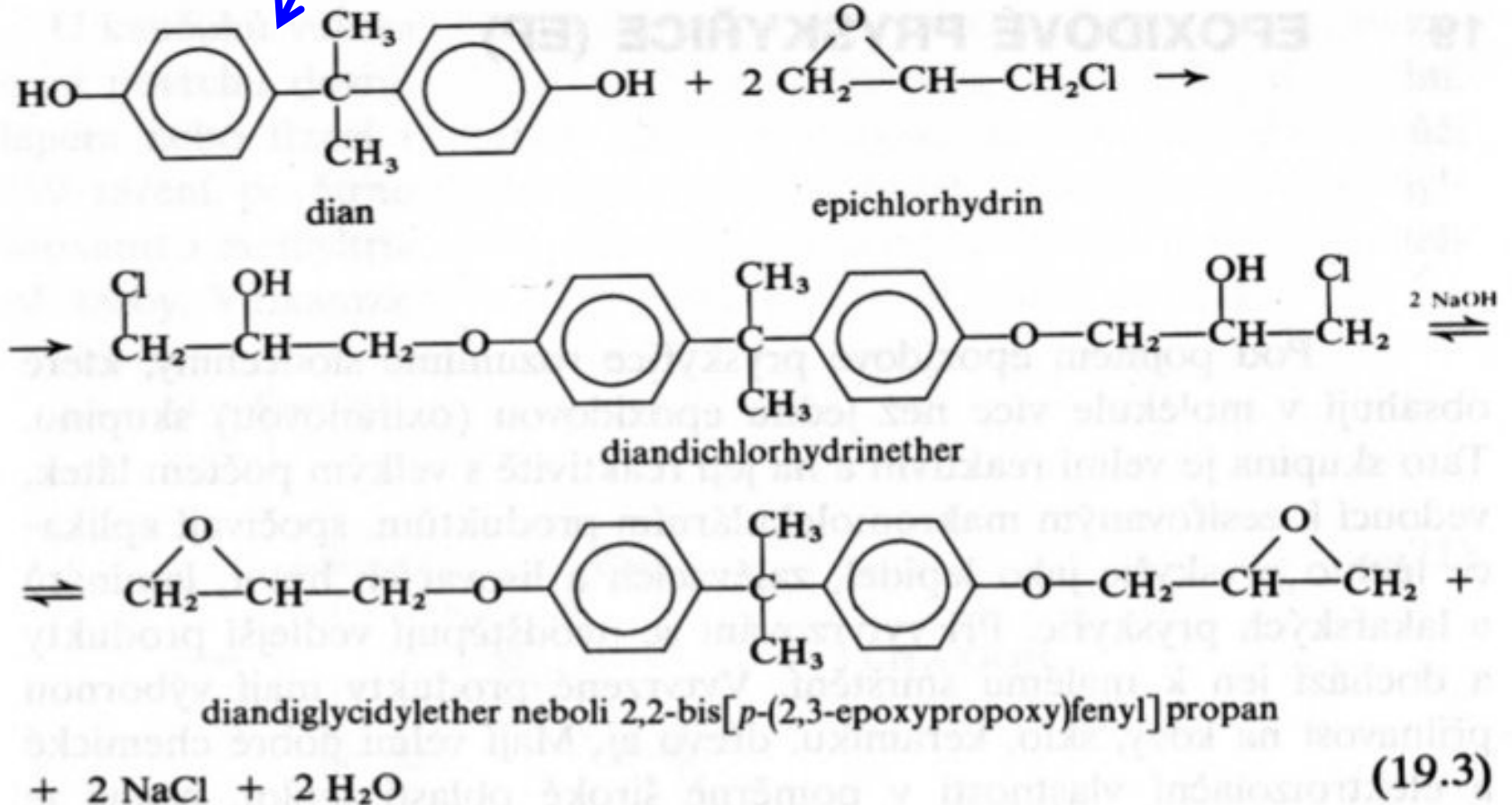
- **OBSAHUJÍCÍ EPOXIDOVÉ SKUPINY** vzniklé **EPOXIDACÍ NENASYCENÝCH SLOUČENIN**



# EPOXIDY – trochu chemie 2

**BISFENOL A**

**TÍMTO POSTUPEN SE VYRÁBÍ CCA. 85 %  
EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC**



# EPOXIDY – trochu chemie 3

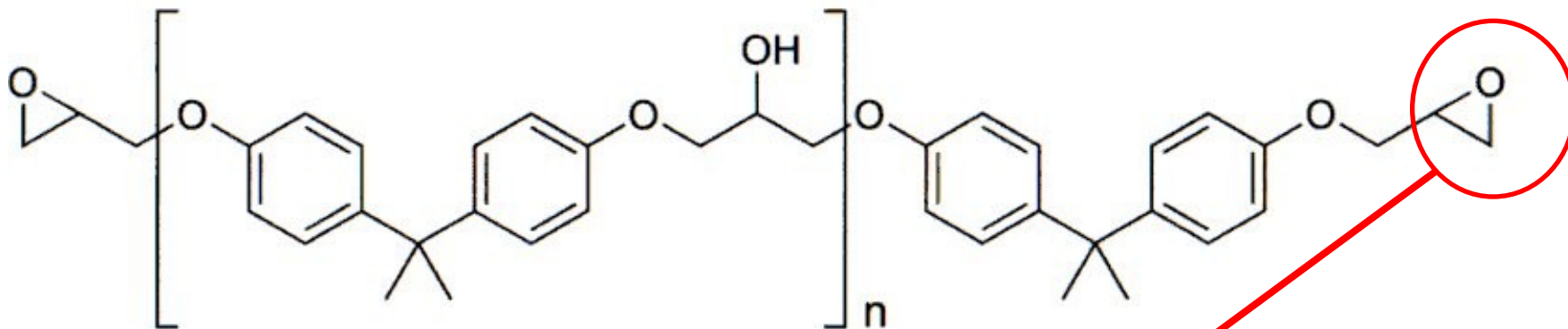
## Co s tou H<sub>2</sub>O a NaCl?

- 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

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 <sup>1)</sup> /g mol <sup>-1</sup>	188 až 200	445 až 515	910 až 1 050	1 800 až 2 200
Epoxidová hodnota <sup>2)</sup> /g mol <sup>-1</sup>	0,50 až 0,54	0,194 až 0,225	0,095 až 0,11	0,04 až 0,05
Hydroxylová hodnota <sup>3)</sup> /g mol <sup>-1</sup>	–	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

<sup>1)</sup> Molární hmotnost epoxidového ekvivalentu.

<sup>2)</sup> Látkové množství epoxidových ekvivalentů ve 100 g pryskyfice.

<sup>3)</sup> 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.**

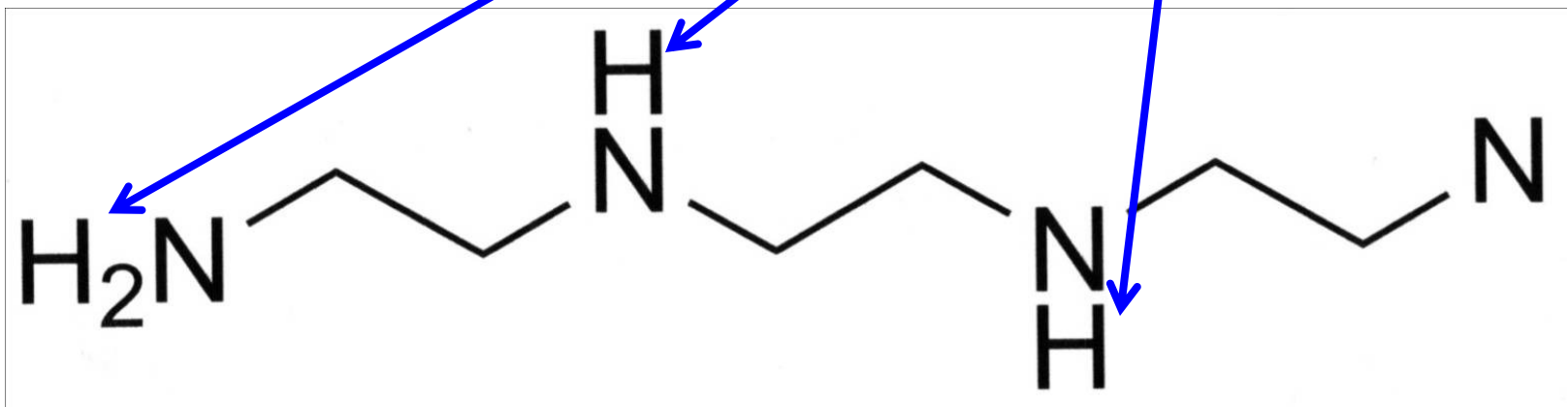
# **EPOXIDY – VYTVRZOVÁNÍ (sít'ování)**

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

# EPOXIDY – trochu chemie 5

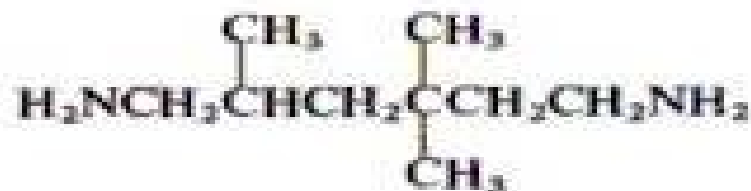
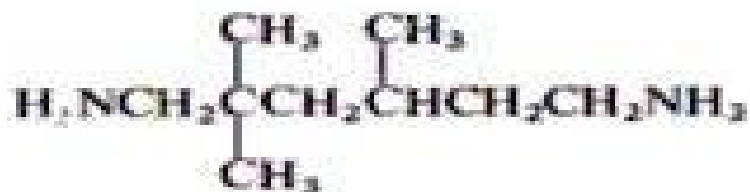
## VYTVRZOVÁNÍ POLYAMINY

Musejí mít alespoň **TŘI AKTIVNÍ VODÍKY**



**Triethylenetetramin**

# EPOXIDY – další aminová tvrdila



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

# 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  $200 \text{ g mol}^{-1}$  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**

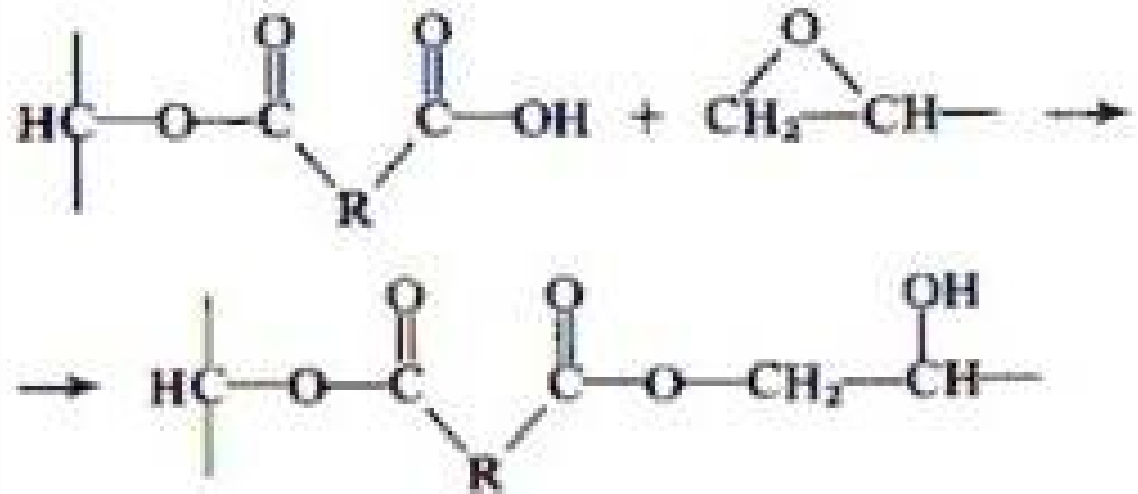
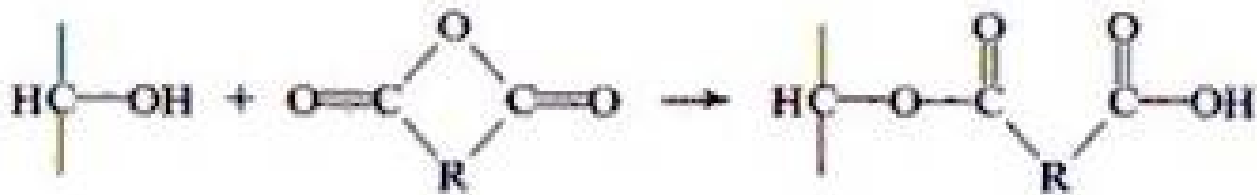
pryskyřicí > **LEPOX**

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



# EPOXIDY – trochu chemie 6

## VYTVRZOVÁNÍ ANHYDRIDY

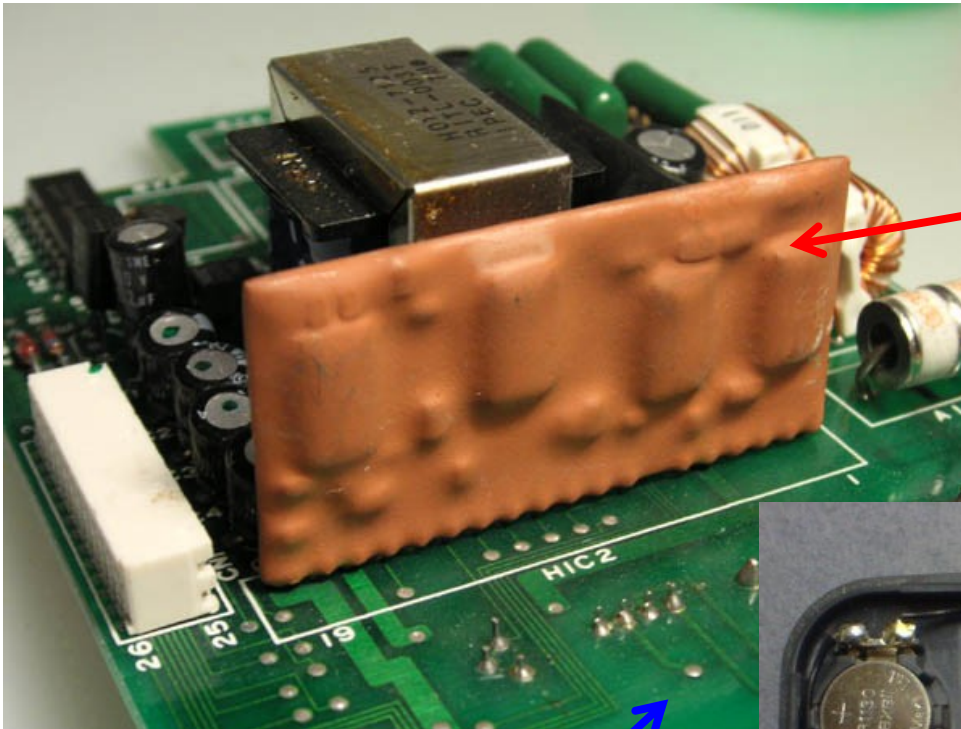


Kysele  
katalyzovaná  
reakce  
epoxidových  
skupin za vzniku  
etherových  
vazeb (-CH<sub>2</sub>-O-  
CH<sub>2</sub>-)

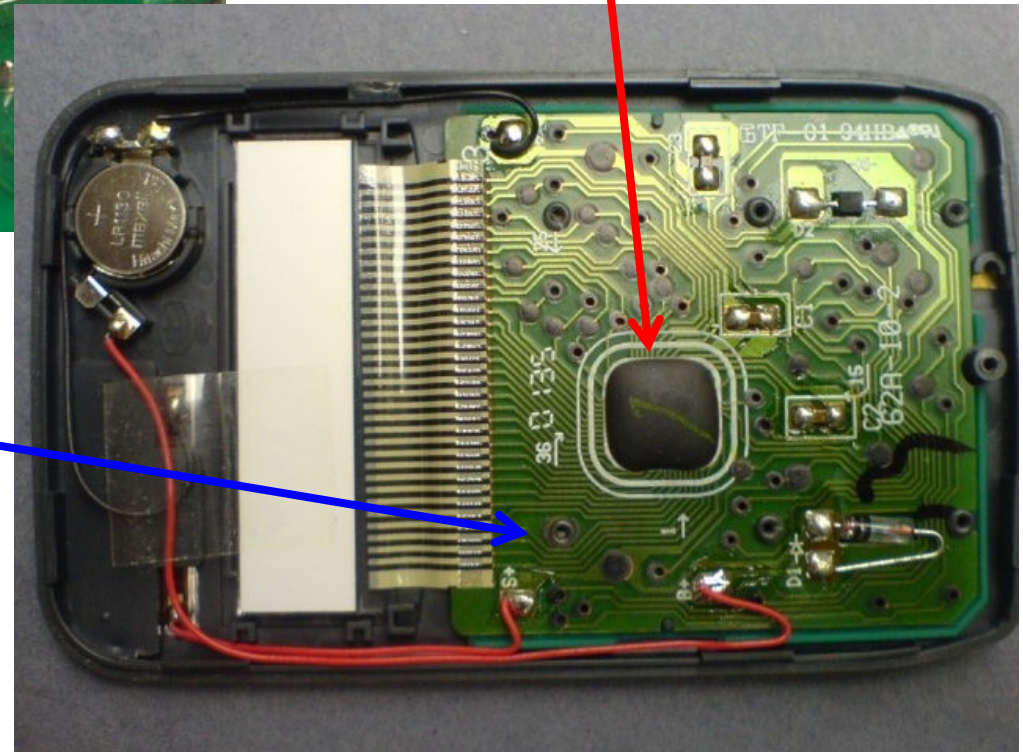
# EPOXIDY – VYTVRZOVÁNÍ ANHYDRIDY

- 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

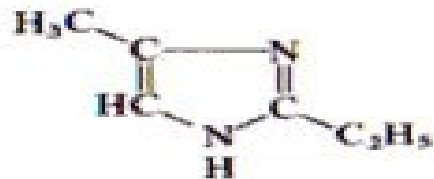


Poměrem složek lze měnit vlastnosti lepeného spoje

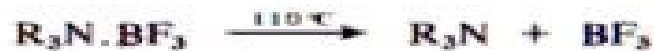
- pevný, tvrdý,
- méně pevný, deformovatelný
- u nás lepidlo LEPOX

# EPOXIDY – trochu chemie 7

## VYTVRZOVÁNÍ $\text{BF}_3$



(19.41)



(19.42)

Polymerace glycidyletherů komplexy  $\text{BF}_3$  probíhá podle rovnice



(19.43)

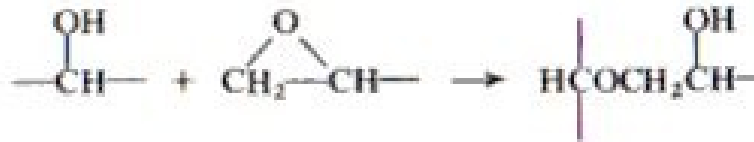


# **EPOXIDY – VYTVRZOVÁNÍ $\text{BF}_3$**

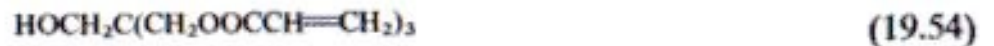
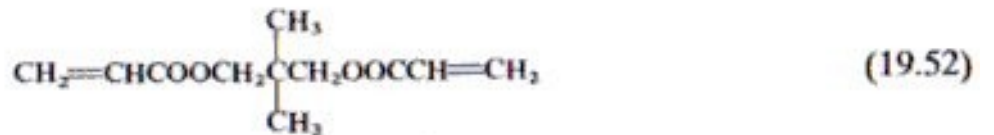
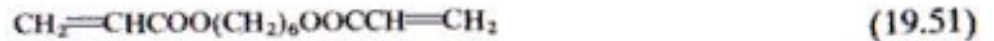
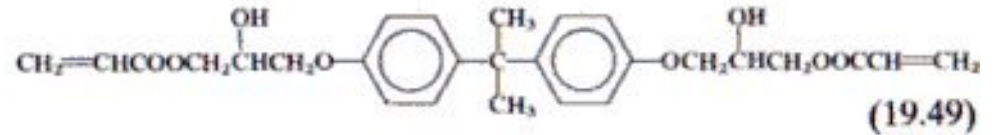
- **Rychlé vytvrzování i za nízkých teplot ( 0 – 10°C)**
- **Zalévání kabelových koncovek v terénu**
- **Vypalovací laky**

# 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.**





20. 4. 2015

POLYMERY A PLASTY V PRAXI  
EPOXIDY\_10 - 2015

25



20. 4. 2015

POLYMERY A PLASTY V PRAXI  
EPOXIDY\_10 - 2015

26

# 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 plnivy v epoxidech

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

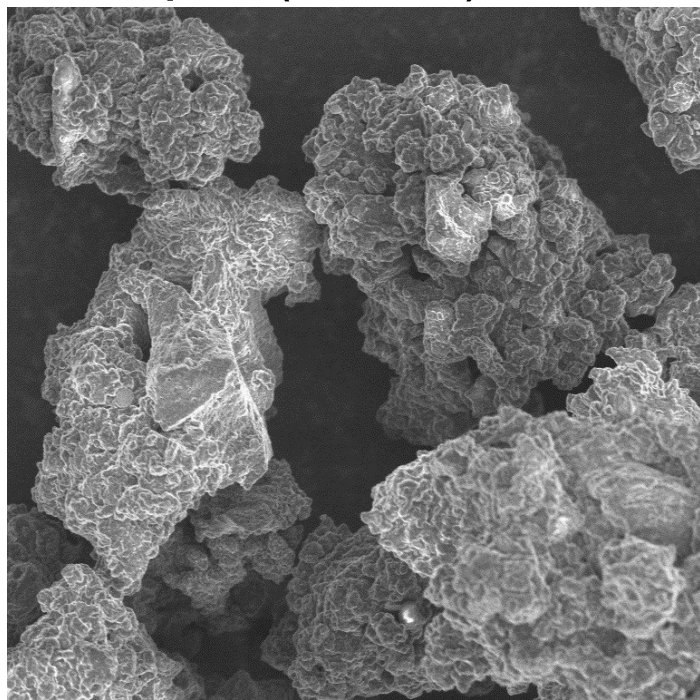
### Řešení problémů

- 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  $\mu\text{m}$  (AGP4) a 400 – 800  $\mu\text{m}$  (AGP8).

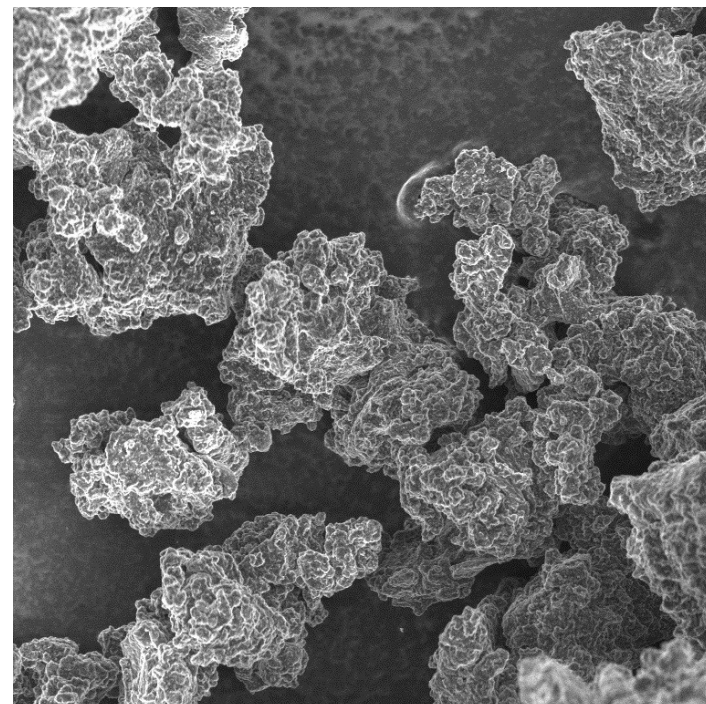
# Plniva pro epoxidy 3

Jedná se o velmi jemný speciálně upravovaný pryžový prach, jehož základem je kombinace přírodního a syntetického kaučuku o velikosti mikro částic 0 – 400  $\mu\text{m}$  (AGP4) a 400 – 800  $\mu\text{m}$  (AGP8).



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

100  $\mu\text{m}$



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  $\mu\text{m}$

VEGA\\ TESCAN

Digital Microscopy Imaging



# Plniva pro epoxidy 4

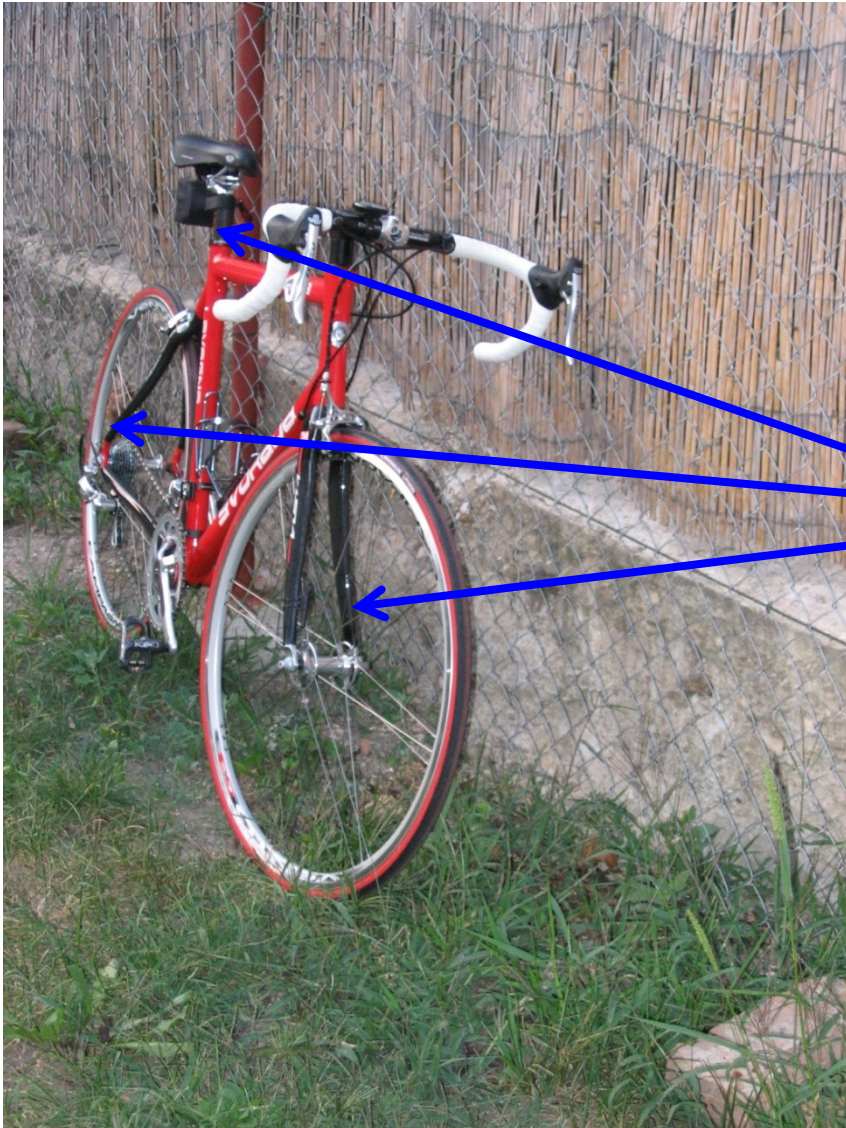
**Tab. 1 - Složení aktivního gumového prachu AGP**

Analýza	Jednotka	Norma	Materiály			
			AGP 4 TT <sup>**</sup> )	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) <sup>*)</sup>	[%]	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**
- **.....**

# 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

# KONZERVÁTOR & RESTAURÁTOR A EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE 3

- Úlohu s **epoxydy** mám zařazenou do předmětu **C3806 Cvičení z chemie polymerů**
- Úlohu s **nenasycenými polyesterovými pryskyřicemi** mám zařazenou do předmětu **C3806 Cvičení z chemie polymerů**

**Učitel: L. Pospíšil**