

# **Polymery a plasty v praxi**

# **FENOLFORMALDEHYDOVÉ**

# **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>13.IV.</b>	<b>Fenolformaldehydové pryskyřice – pro nemoc ZATÍM jen vloženo</b>
10	20.IV.	Epoxidové pryskyřice, Polyuretany
11	27.IV.	Polyesterové pryskyřice, Degradace polymerů – základní informace
12	4.V.	Silikony, Síťované elastomerní materiály
<b>13</b>	<b>11.V.</b>	<b>KOLOKVIUM</b>

# Konečně BAKELIT!

- **Rok 1872 – A. BAYER** popsal reakci mezi fenoly a formaldehydem v kyselém prostředí
- **Rok 1909 – L. H. BEAKKELAND** reakce mezi fenoly a formaldehydem za vzniku pryskyřic (novolaky a resoly) a jejich zpracování
- **Rok 1910 – J. W. AYLSWORTH** použití hexamethylentetraminu na vytvrzování novolaků

# **FENOPLASTY – hlavní oblasti použití**

- **Lisovací hmoty**
- **Lamináty**
- **Lepidla**
- **Pojiva**
- **Tmely**

POLYTECHNICKÁ KNIZNICE  
SNTL



# PRÁCE S LEPIDLY A TMĚLY

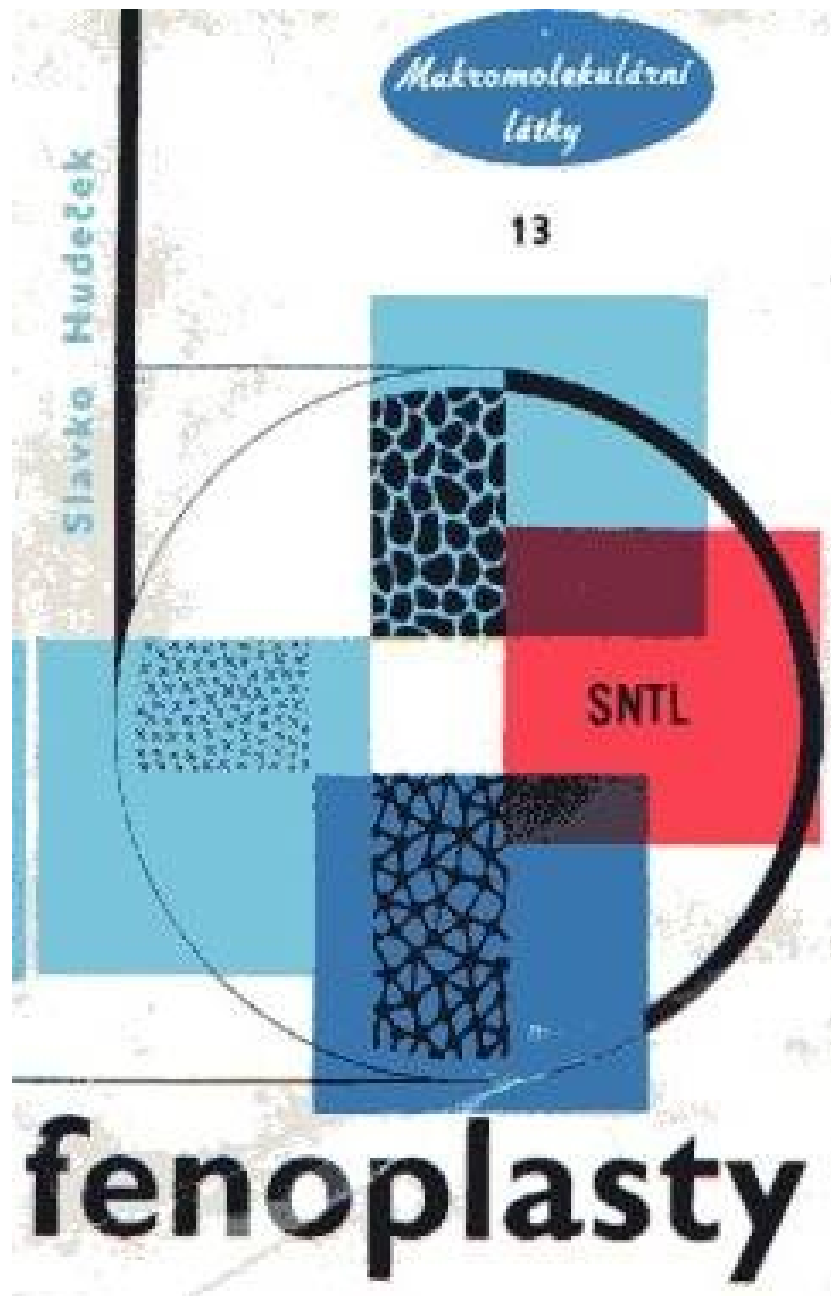
M. OSTEN



13. 4. 2015

FENOLFORMALDEHYDOVÉ  
PRYSKYŘICE 8 2015

5



13. 4. 2015

FENOLFORMALDEHYDOVÉ  
PRYSKYŘICE 8 2015

# FENOPLASTY – hlavní oblasti použití

Tab. 15.2. Spotřeba fenolických pryskyřic pro jednotlivé účely (z roku 1985; v %)

Aplikace	USA	SRN
pojiva pro dřevěné výrobky	55	23
lisovací hmoty	9	16
izolace	14	18
vrstvené hmoty pro elektrotechniku	5	10
slévárenství	3	7
lakařské pryskyřice	1	7
brusné prostředky	1	3
brzdová obložení	1	3
ostatní (tmely, těsnění, technické filtry, tmely na štětce a kartáče, chemicky odolné konstrukční díly)	11	13

# FENOPLASTY – trochu chemie 1

## Základní rozdělení

- **Novolaky** – POLYKONDENZAČNÍ REAKCE
- **Rezoly** – POLYKONDENZAČNÍ REAKCE

### NOVOLAKY

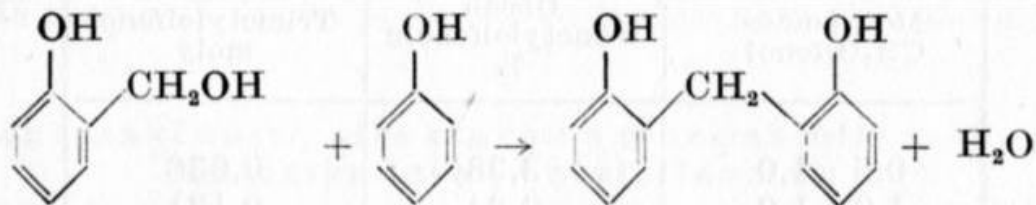
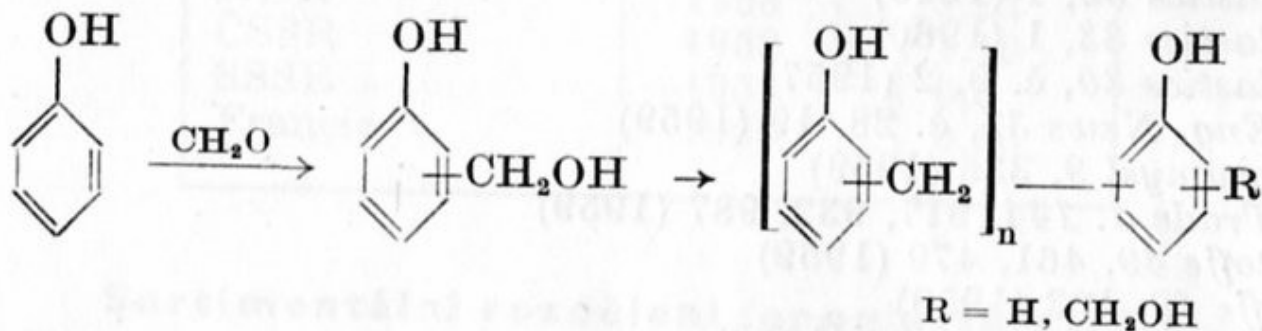
- Kyselá katalýza
- Přebytek fenolu
- K vytvrzení je potřeba další složka

### REZOLY

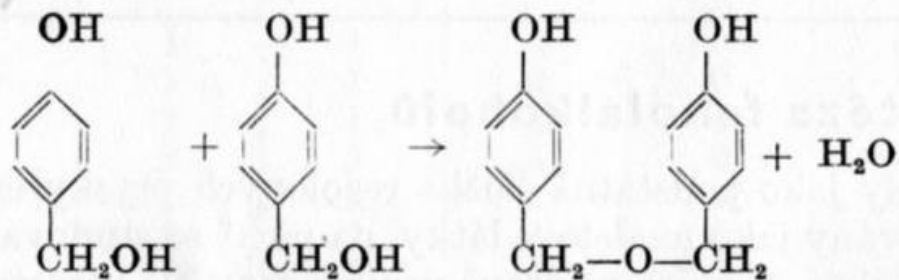
- Alkalická katalýza
- Přebytek formaldehydu
- K vytvrzení NENÍ potřeba další složka



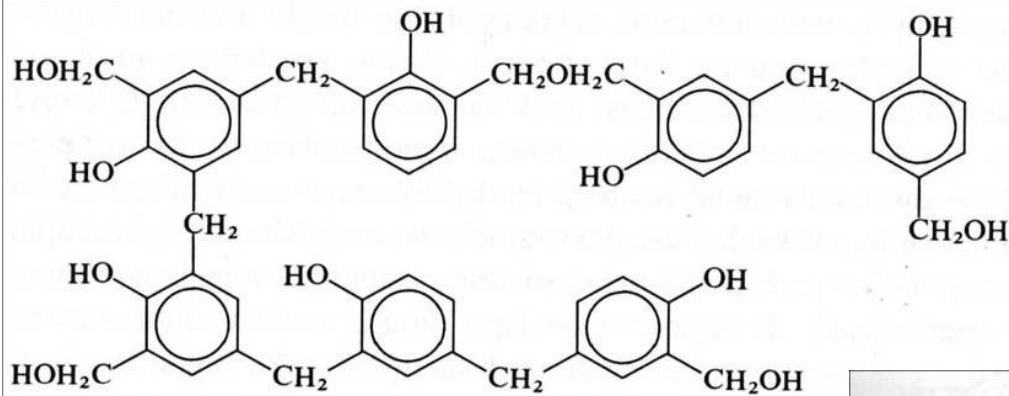
# FENOPLASTY – trochu chemie 2



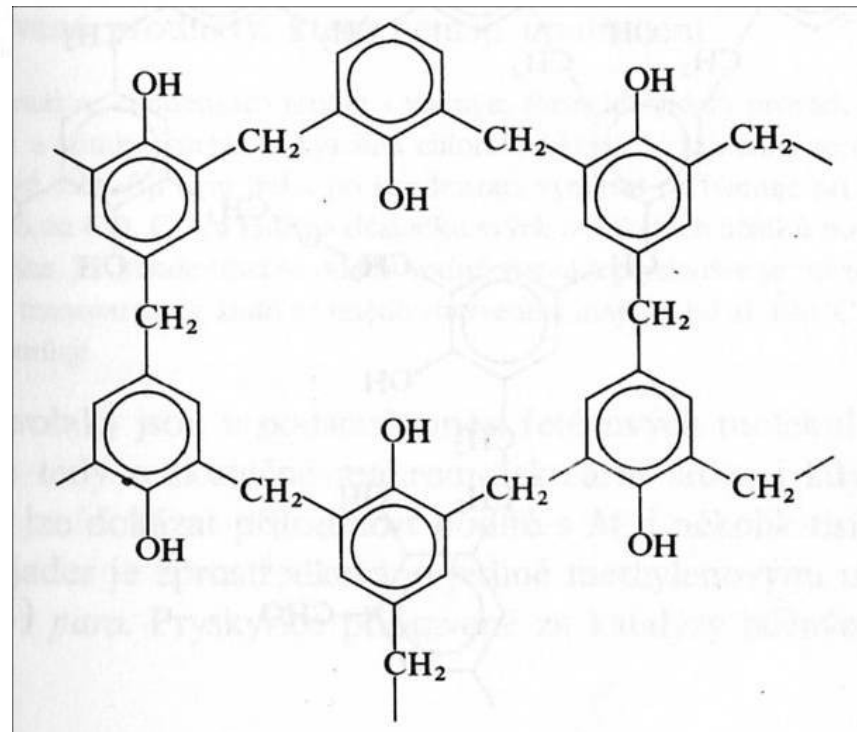
b) Dvě metylolové skupiny reagují navzájem za vzniku dibenzyléterové vazby za současného odštěpení vody, např.:



# VYTVRZOVÁNÍ REZOLŮ



**VYTVRZOVÁNÍ (SÍŤOVÁNÍ)**  
běží pře methylolové skupiny  
-CH<sub>2</sub>OH



# **SUROVINY A PRODUKTY Z HLEDISKA BEZPEČNOSTI PRÁCE**

- **Fenol i formaldehyd** (od určité koncentrace) jsou hořlaviny
- **Fenol i formaldehyd** jsou látky zdraví škodlivé
- **Maximální přípustné koncentrace** v pracovním prostředí (nárazová, průměrná) je dána vyhláškou MZ ČR
- **Hrozí vznik dlouhodobých alergií**

# SUROVINY A PRODUKTY Z HLEDISKA BEZPEČNOSTI PRÁCE

- U výrobků je nebezpečí zbytkových koncentrací fenolu (ů) i formaldehydu
- Důležité je to hlavně u aplikací výrobků v interiéru (nábytek, nádobí, domy z dřevotřískových desek atd.)
- Degradací za tepla, např. při práci s úhlovou bruskou („Flexka“) cítíte obě složky

# **POUŽITÍ REZOLŮ**

- **LITÉ PRYSKYŘICE**
- **LEPIDLA NA DŘEVO**
- **LEPIDLA NA KOVY**
- **POJIVA PRO SLÉVÁRENSTVÍ**
- **POJIVA PRO BRZDNÉ PROSTŘEDKY**
- **POJIVA PRO BRUSNÉ PROSTŘEDKY**
- **LAKAŘSKÉ PRYSKYŘICE**

# LITÉ PRYSKYŘICE

- Vytvrzování teplem
- Obsahují vodu odštěpenou reakcí methylolových skupin, což má vliv na zákal výrobků
- Zákal lze odstranit přidáním derivátů kyseliny octové
- Lze dobře barvit a plnit
- Dnes hlavně galanterní zboží

# POJIVA PRO BRUSNÉ PROSTŘEDKY

korundové zrno . . . . .	9 až 10 kg
tekutá pryskyřice . . . . .	0,7 až 0,8 kg
práškový tmel . . . . .	1,2 až 1,3 kg
CaSO <sub>4</sub> · 1/2 H <sub>2</sub> O . . . . .	0,7 kg
MgO . . . . .	0,3 kg

Rezoly musejí obsahovat minimální koncentraci volného fenolu. Toto má totiž vliv jak na hygienu pracovního prostředí při výrobě a pak i práci s brusným kotoučem, tak na jeho životnost (více volného fenolu > kratší životnost).

My jsme tomu říkali „**BEZFENOLOVÝ REZOL**“

# POJIVA PRO brzdné prostředky

Typická lisovací směs pro brzdová obložení obsahuje tyto složky:

osinek (vláknitý a mikroosinek)	45 až 65 %
fenolickou pryskyřici	12 až 30 %
modifikující přísady (carbon black, kaučuk, asfalt aj.)	5 až 43 %

**Dnes se místo osinku (azbest) používá čedič.**

**Podobně vypadá i receptura na spojkové obložení.**

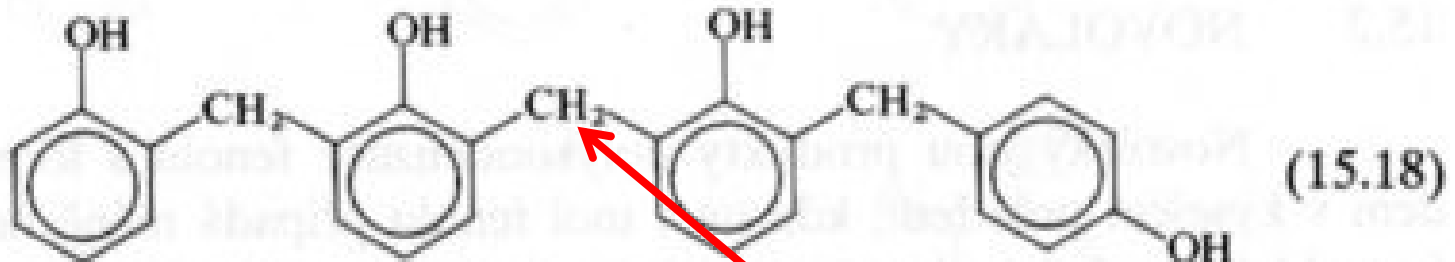
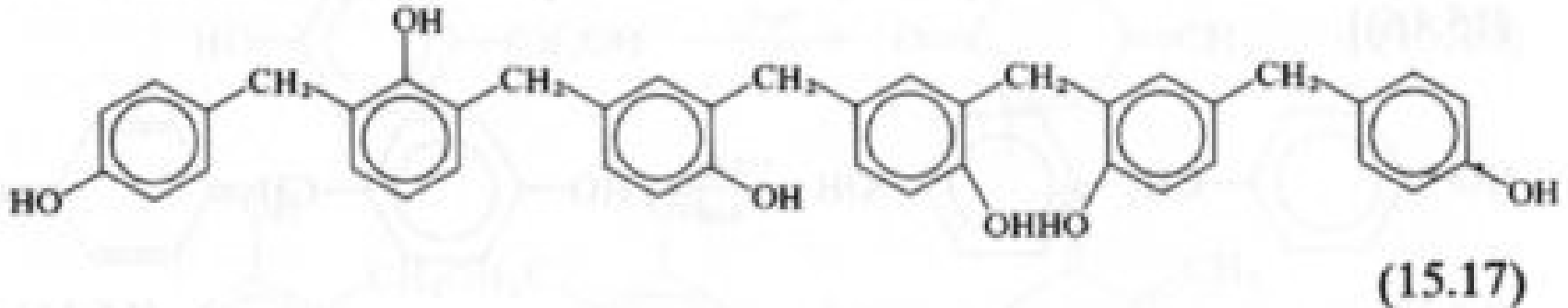
**Do spojek pro tanky jsme přidávali  
KEŠU OLEJ, destilovaný ze slupek  
Kešu ořechů!**



# Fenolická lepidla na dřevo

- **Rezol s velkou koncentrací methylolových skupin > rozpustnost ve vodě**
- **Použití k výrobě překližek a vrstveného dřeva**
- **Vytvrzení teplem za alkalické katalýzy (NaOH, KOH)**

# NOVOLAKY



POMĚR FENOL:FORMALDEHYD = 1:1

KYSELÁ KATALÝZA

**Přítomnost kationtů  $Mg^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  zvyšuje počet *ortho* vazeb**

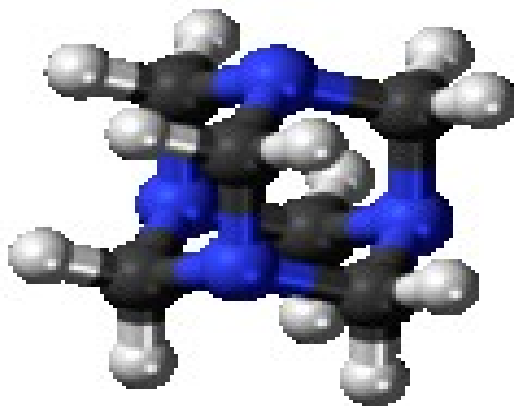
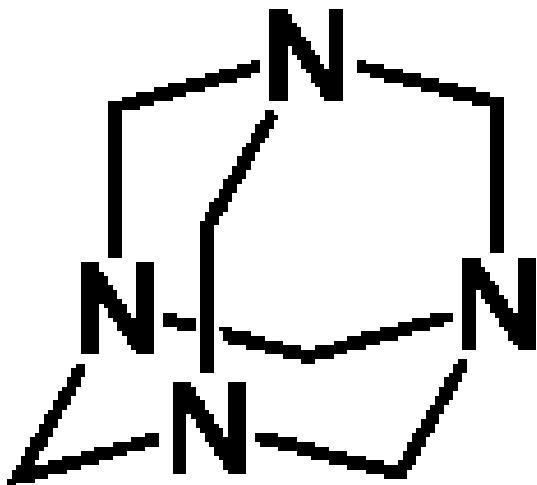
# NOVOLAKY

- Nelze vytvrdit teplem ani kyselinami
- Vytvrzování  
HEXAMETHYLENTERAMINem
- Dává se cca. 15 % hmot.  
HEXAMETHYLENTERAMINu na 100 %  
novolaku

# Fenolické lisovací hmoty

## Novolak

- **HEXAMETHYLENTERAMIN**
- **Plniva – hlavně dřevitá moučka**
- **Barviva a pigmenty**
- **Vláknité výztuže, hlavně bavlna**
- **Homogenizace na kalandru nebo v kontinuálních strojích**
- **Mletí nebo tabletování**



## Urotropin

<u>Chemický název</u>	1,3,5,7-tetraazatricyklo[3,3,1,1 <sup>3,7</sup> ]dekan
<u>Další jména</u>	<b>Hexamethylentetramin</b> , methenamin, hexamin, HMT, HMTA, <b>tuhý líh</b>
<u>Registrační číslo CAS</u>	100-97-0
<u>Sumární vzorec</u>	$C_6H_{12}N_4$
<u>Molární hmotnost</u>	140,19 g/mol
<u>Teplota varu</u>	270 °C ( <u>sublimuje</u> )
<u>Hustota</u>	1,27 g/cm <sup>3</sup>
<u>Rozpustnost ve vodě</u>	85,3 g/100 ml

# Hexamethylenetetramin – další použití

- jako antibiotikum (nejčastěji jako hippurová sůl, methenamin hippurát), používané k léčbě infekcí močových cest
- jako **pevné palivo** používané v tabletách na vaření při kempování a trampování, tzv. *tuhý (pevný) líh – směs s trioxanem (cyklický trimer od formaldehydu)*
- jeho nitrolýzou lze také připravit trhavinu hexogen
- **NEBEZPEČNOST – nízká (NFPA 704 1, 1, 1)**

# Příklad složení lisovací hmoty

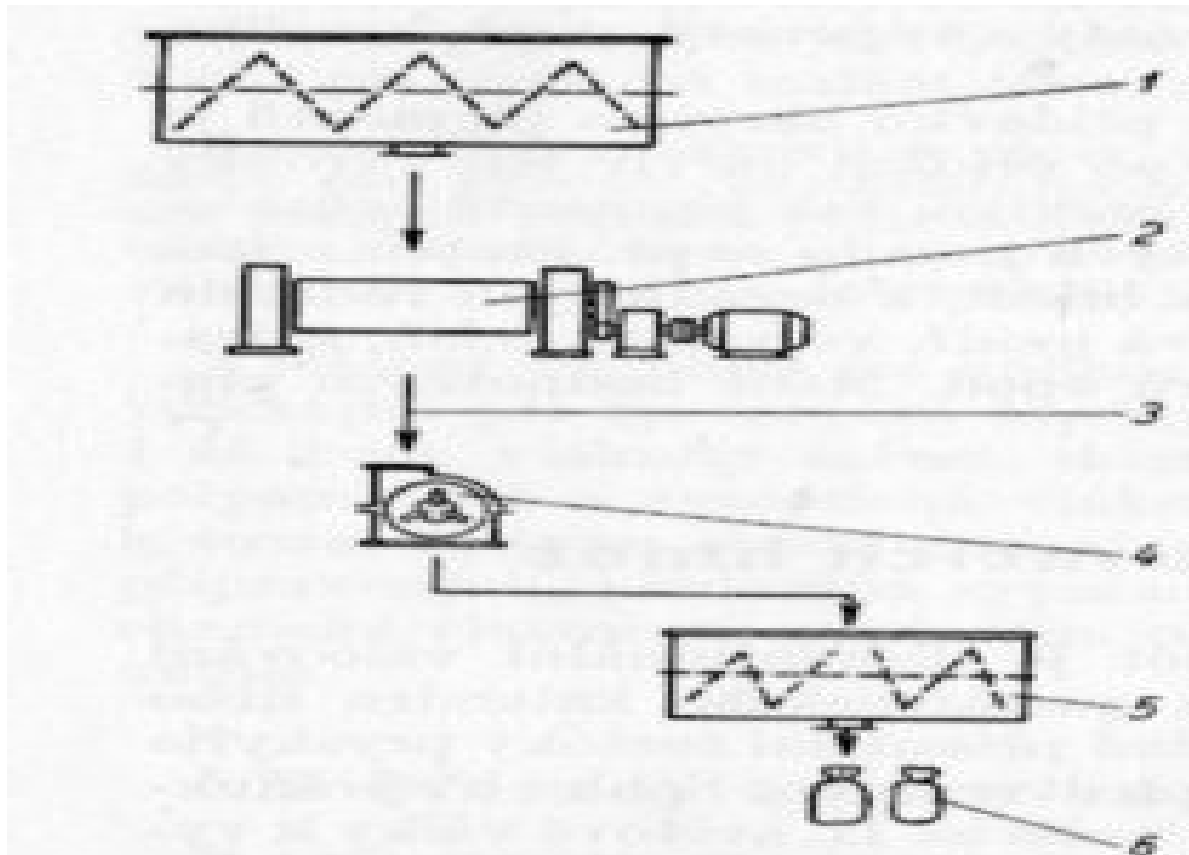
## Novolaková lisovací hmota

fenolický novolak . . . . .	42,8 váh. dílů
dřevěná moučka . . . . .	43,6 váh. dílů
hexametyléntetramin . . . . .	6,5 váh. dílů
železitá červeň . . . . .	4,4 váh. dílů
nigrozin . . . . .	1,1 váh. dílů
kysličník hořečnatý . . . . .	0,9 váh. dílů
stearín . . . . .	0,7 váh. dílů

## Lisovací hmota s textilním vláknem

fenolický rezol (jako 100%ní) . . . . .	43,0 váh. dílů
textilní vlákno . . . . .	49,0 váh. dílů
stearát zinečnatý . . . . .	2,0 váh. dílů
mastek . . . . .	5,0 váh. dílů
kysličník hořečnatý . . . . .	1,0 váh. dílů

# Schéma linky na výrobu lisovací hmoty

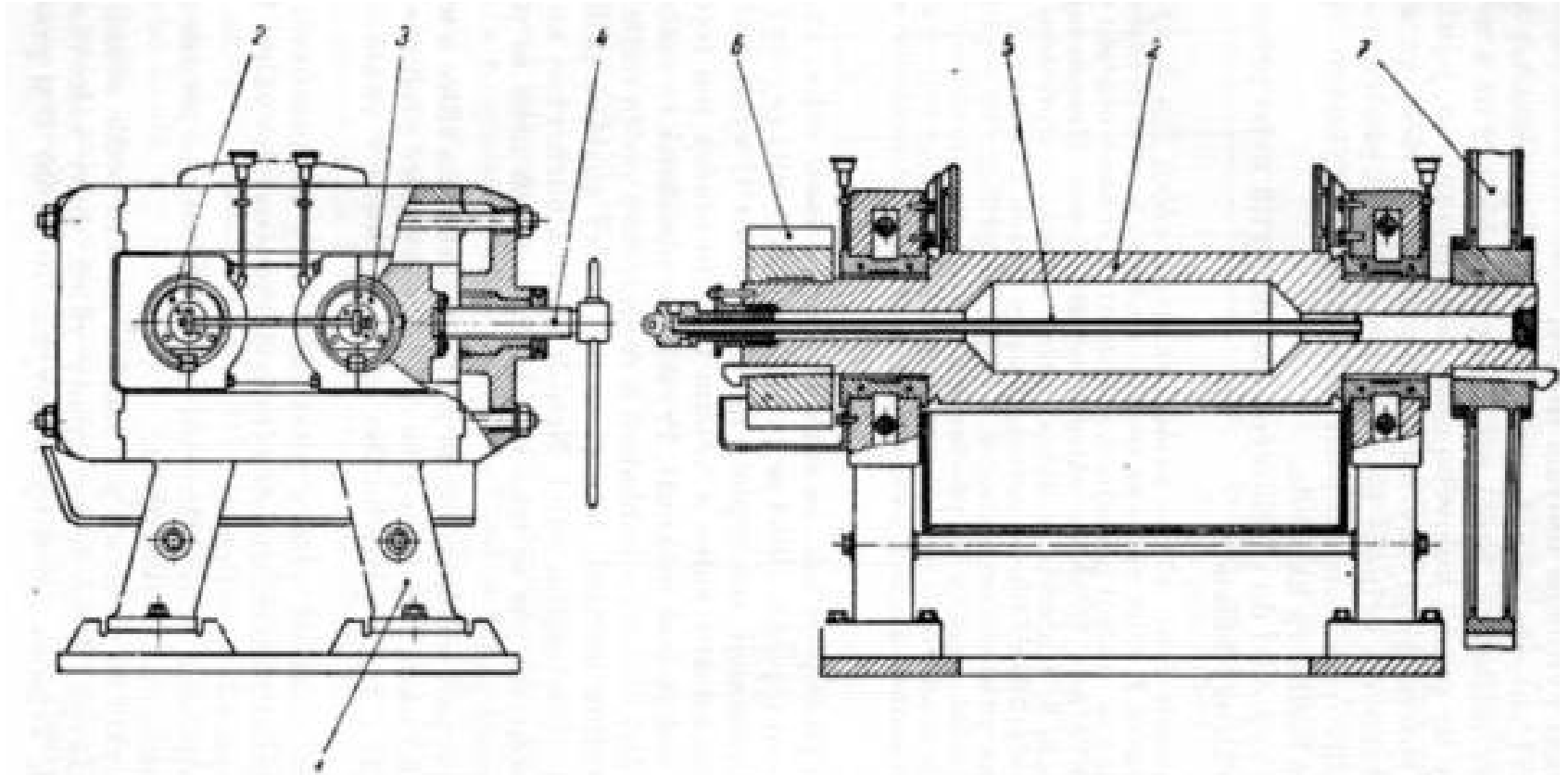


*Obr. 46. Schéma výroby lisovacíh hmot diskontinuálním válcováním*

*1 - surovinnová míchačka, 2 - dvouválcový kalandr, 3 - chlazení, 4 - mlyn, 5 - homogonizátor, 6 - hotový výrobek*



# Kalandr



Obr. 17. Dvouválcový kalandr pro výrobu lisovacích hmot

1 - stojan, 2, 3 - válce, 4 - regulační šroub, 5 - trubka pro přívod páry a vody, 6, 7 - ozubené soukoll