

Polymery a plasty v praxi

PRYSKYŘICE NA BÁZI FORMALDEHYDU

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

pospisil@gascontrolplast.cz

29716@mail.muni.cz

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

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 – PROČ ASI BYLY PRVNÍ?

- **Suroviny** – fenol a formaldehyd – nejsou ropného původu, ale z uhlí
- **Suroviny** – jsou obě levné
- **Technologie** – relativně jednoduchá, např. ve srovnání s PE
- **Použití** – mnoho možností

FENOPLASTY – hlavní oblasti použití

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

POLYTECHNICKÁ KNIZNICE
SNTL



PRÁCE S LEPIDLY A TMĚLY

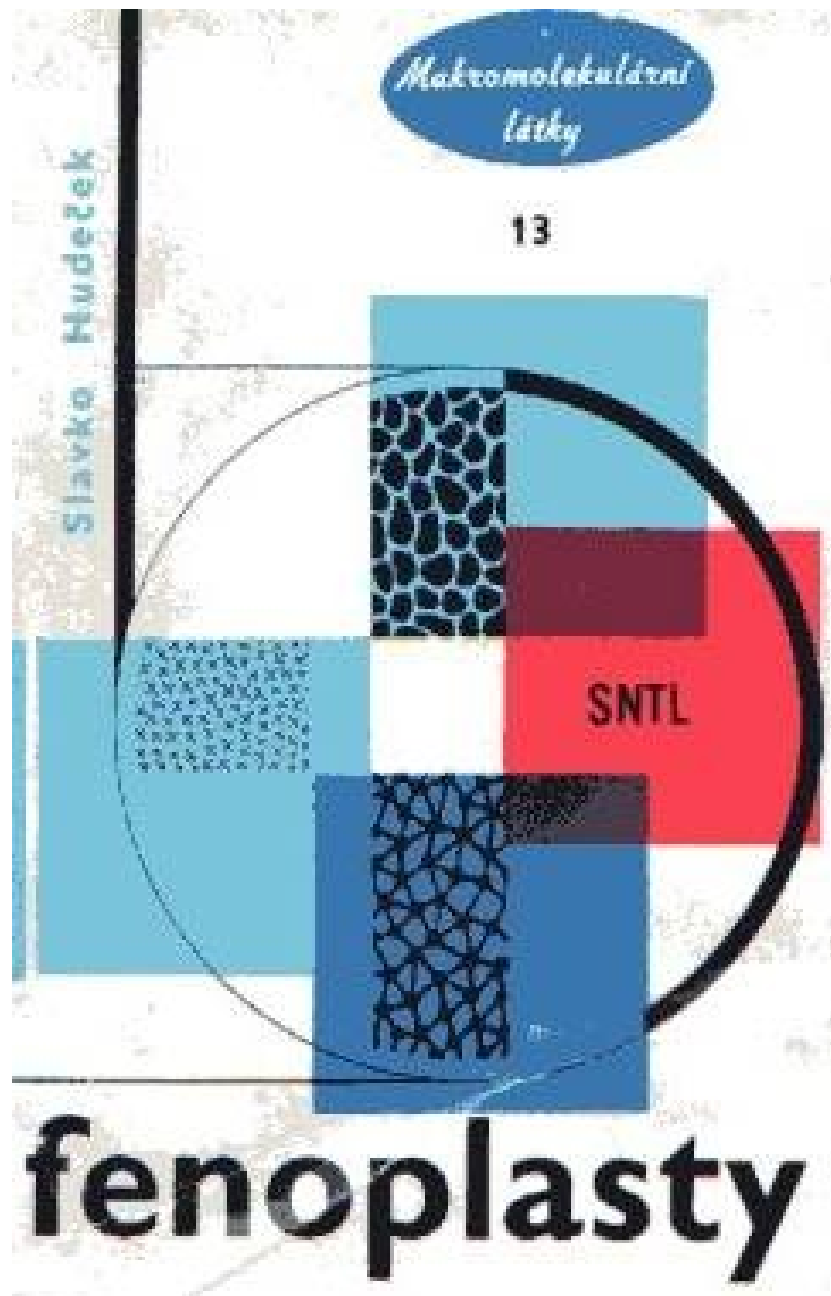
M. OSTEN



13. 4. 2017

FENOLFORMALDEHYDOVÉ
PRYSKYŘICE 8 2017

6



13. 4. 2017

FENOLFORMALDEHYDOVÉ
PRYSKYŘICE 8 2017

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

AMINOPLASTY – hlavní oblasti použití

10.9 Melamine, urea demand in the U.S.–1990

Application	Demand	
	Million Pounds	(Thousand Tonnes)
Bonding Resins	1153	(524)
Protective Coatings	90	(41)
Paper Treatment	51	(21)
Textile Treatment	22	(10)
Molding Compounds	74	(34)
Other	49	(22)
TOTAL	1439	(652)

FENOPLASTY – hlavní oblasti použití

10.6 Phenolic molding resin by application demand–1990

Market	Demand	
	Million Pounds	(Thousand Tonnes)
Appliances	27	(12)
Closures	12	(5)
Electrical	62	(28)
Housewares	37	(17)
Industrial	8	(4)
Transportation	17	(8)
Other	5	(2)
TOTAL	168	(76)

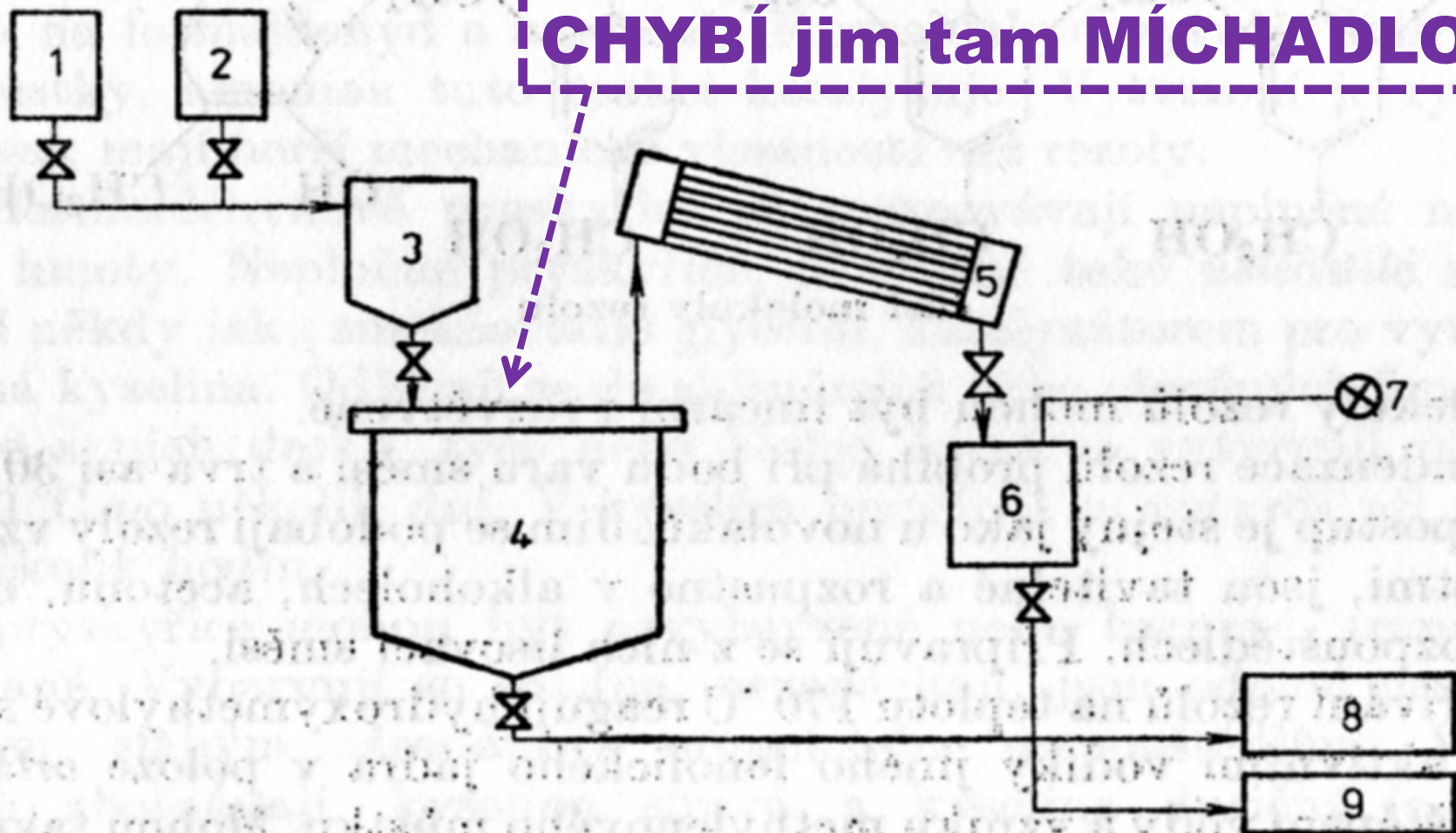
FENOPLASTY – hlavní oblasti použití

1.5 Phenolic resin demand in the U.S.–1990

Applications	Demand	
	Million Pounds	(Thousand Tonnes)
Bonding/Adhesive	811	(369)
Plywood	1457	(662)
Laminates	197	(90)
Molding Compounds	168	(76)
Coatings	14	(6)
Other	180	(82)
TOTAL	2827	(1285)

FENOPLASTY – základní VÝROBNÍ schéma ZAŘÍZENÍ

CHYBÍ jim tam MÍCHADLO!



Obr. 26. Schéma výroby rezolové pryskyřice

1 — fenol, 2 — formaldehyd, 3 — navažování surovin, 4 — kondenzace, 5 — chladič, 6 — destilát, 7 — podtlakové čerpadlo, 8 — zásobník pryskyřice, 9 — odpadní voda

FENOPLASTY – základní LABORATORNÍ schéma ZAŘÍZENÍ 1 „SULFONAČNÍ BAŇKA“



FENOPLASTY – základní LABORATORNÍ schéma ZAŘÍZENÍ 2

MOJE ZKUŠENOSTI:

- při vyšších konverzích a odvodnění je problém produkt „UMÍCHAT“
- nutné robustní mechanické míchadlo, nejlépe KOTVOVÉ,
- při odvodňování použít „MANOSTAT“, jinak nezaručíte stejný produkt za jinak stejných podmínek,
- **KLÁST DŮRAZ NA HYGIENU PRACOVNÍHO PROSTŘEDÍ,**
-

FENOPLASTY – trochu chemie 1

Základní rozdělení

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

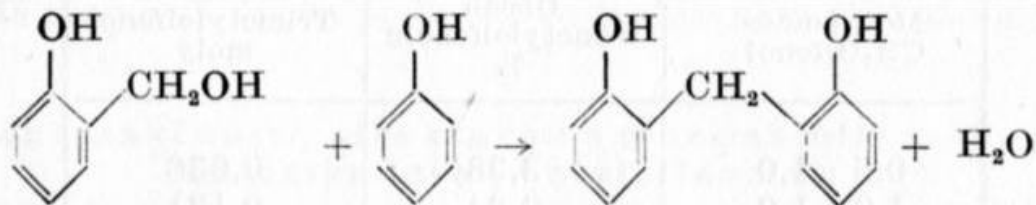
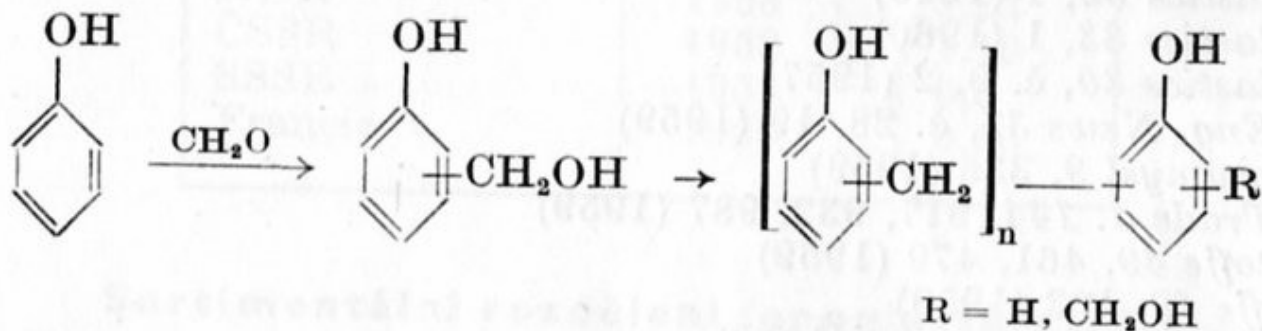
NOVOLAKY

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

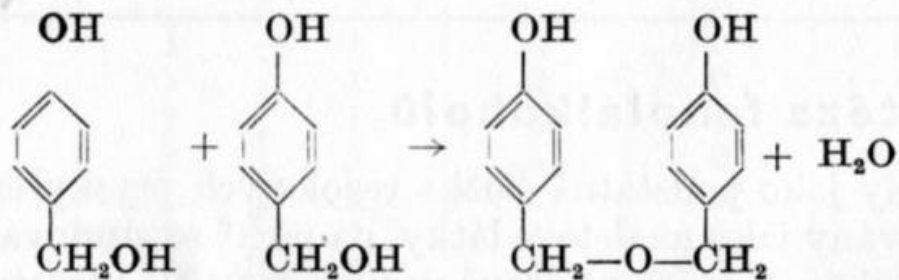
REZOLY

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

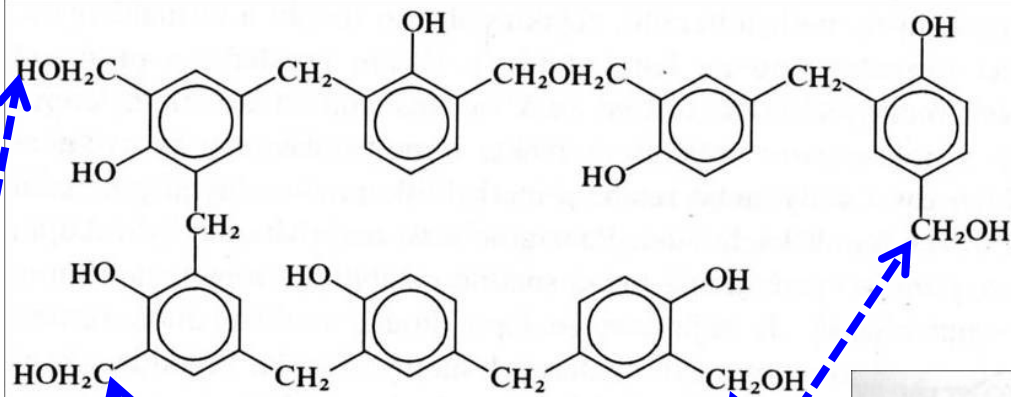
FENOPLASTY – trochu chemie 2



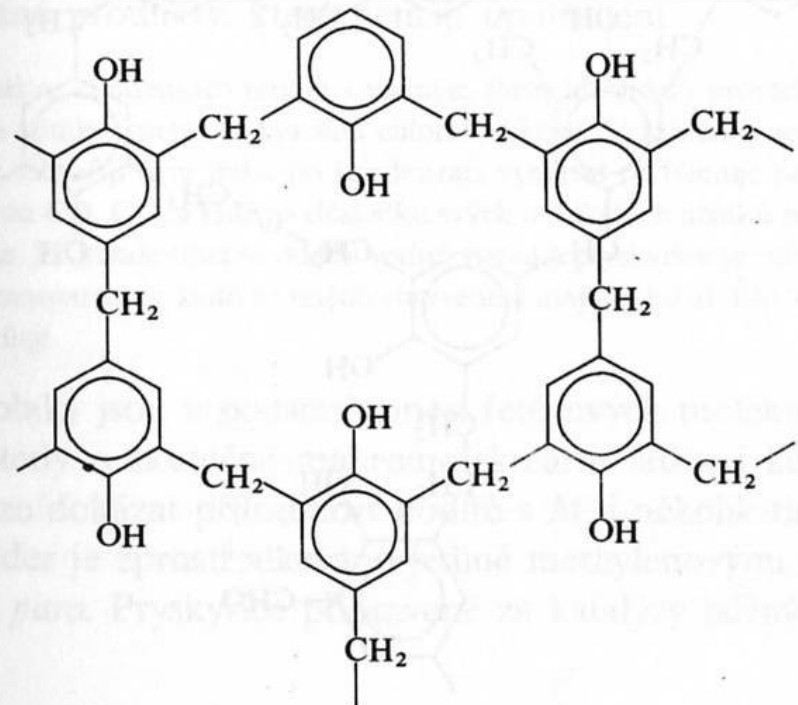
b) Dvě metylolové skupiny reagují navzájem za vzniku dibenzyléterové vazby za současného odštěpení vody, např.:



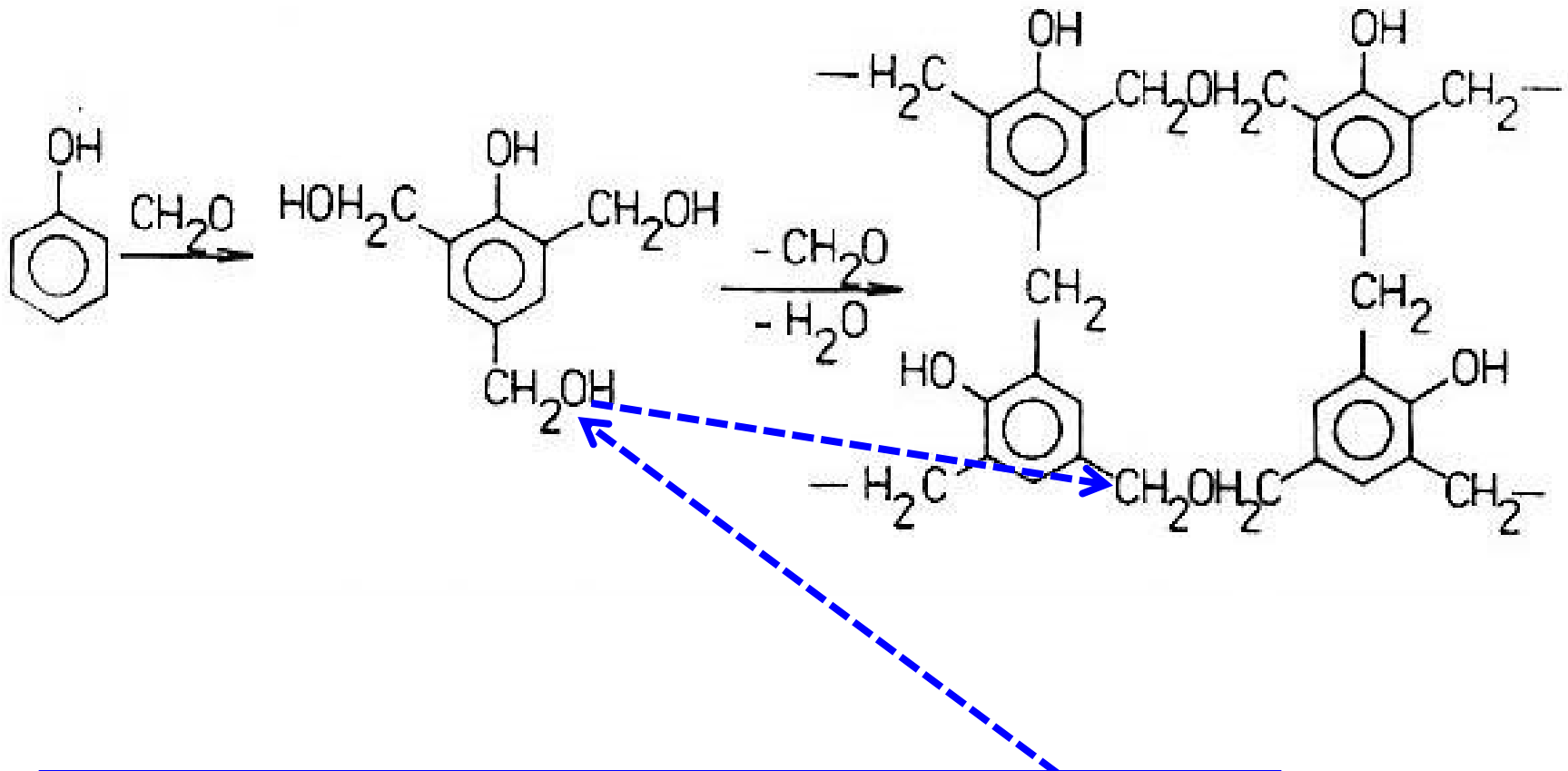
VYTVRZOVÁNÍ REZOLŮ/1



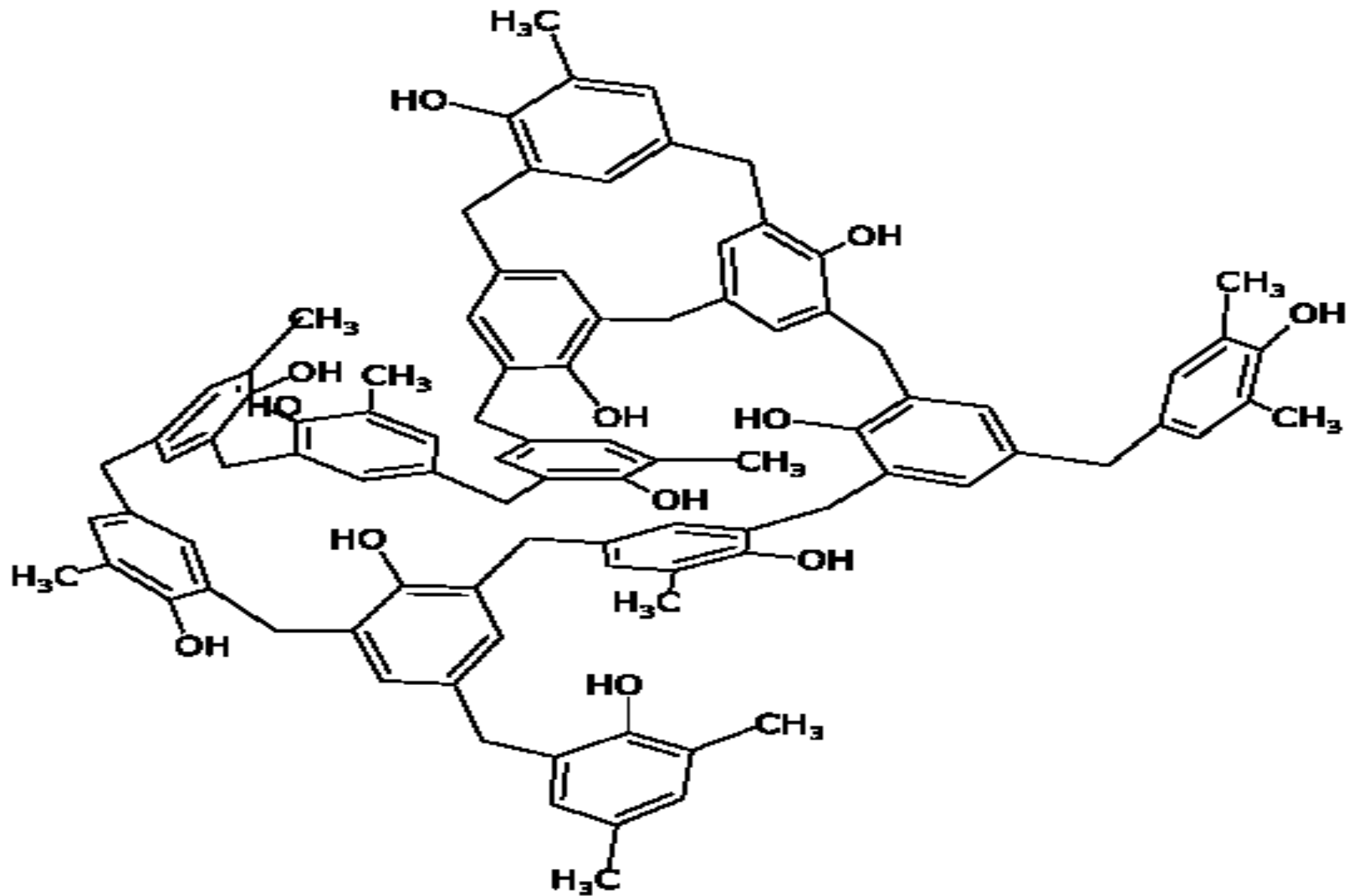
**VYTVRZOVÁNÍ
(SÍŤOVÁNÍ) běží přes
methylové
skupiny -CH₂OH**



VYTVRZOVÁNÍ REZOLŮ/2



VYTVRZOVÁNÍ (SÍŤOVÁNÍ) běží přes methylové skupiny $-\text{CH}_2\text{OH}$



VYTVRZOVÁNÍ (SÍŤOVÁNÍ) běží přes methylolové skupiny $-\text{CH}_2\text{OH}$ a je to **PROSTOROVÁ STRUKTURA**

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 ₄ · 1/2 H ₂ 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 %

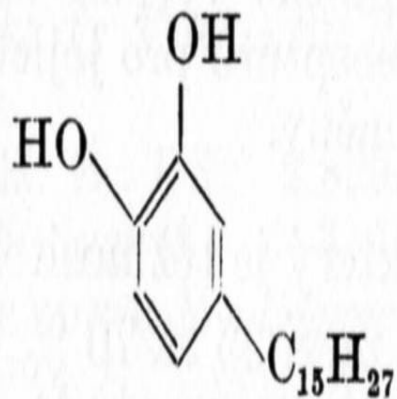
Dnes se místo osinku (azbest) používá čedič.

Podobně vypadá i receptura na spojkové obložení.

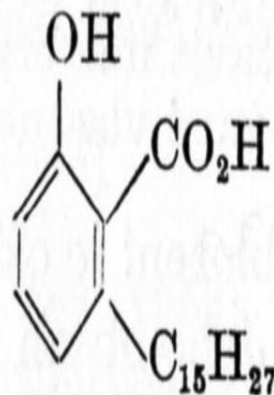
**Do spojek pro tanky jsme přidávali
KEŠU OLEJ, destilovaný ze slupek
Kešu ořechů!**

Velmi dobře se osvědčila pryskyřice připravená z anakardolu, což je fenol mající v poloze meta nenasycený řetězec s 15 uhlíkovými atomy. Vyrábí se z kapaliny získané destilací slupek ořechů ledvinovníku západního (Anna-

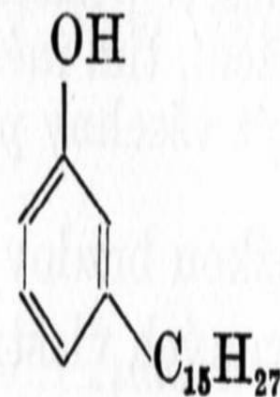
cardium occidentale). Získaný olej, tzv. „Cashew oil“, obsahuje 10 % dvojmocného fenolu kardolu a 90 % kyseliny anakardové, která poskytuje zahřátím (dekarboxylací) anakardol [4]:



kardol



kyselina anakardová



anakardol

Směs kardolu a anakardolu vzhledem ke své fenolické povaze kondenzuje s formaldehydem za vzniku pryskyřice schopné dalšího vytvrzení. Pryskyřičný produkt zůstává po vytvrzení ohebný (způsobuje to změkčující vliv postranního řetězce) a velmi dobře odolává alkáliím. Při vyšších teplotách se stává poněkud plastickým. Proto se pryskyřice z anakardolu velmi dobře uplatnily v lisovacích směsích pro brzdová obložení [5.9—13].

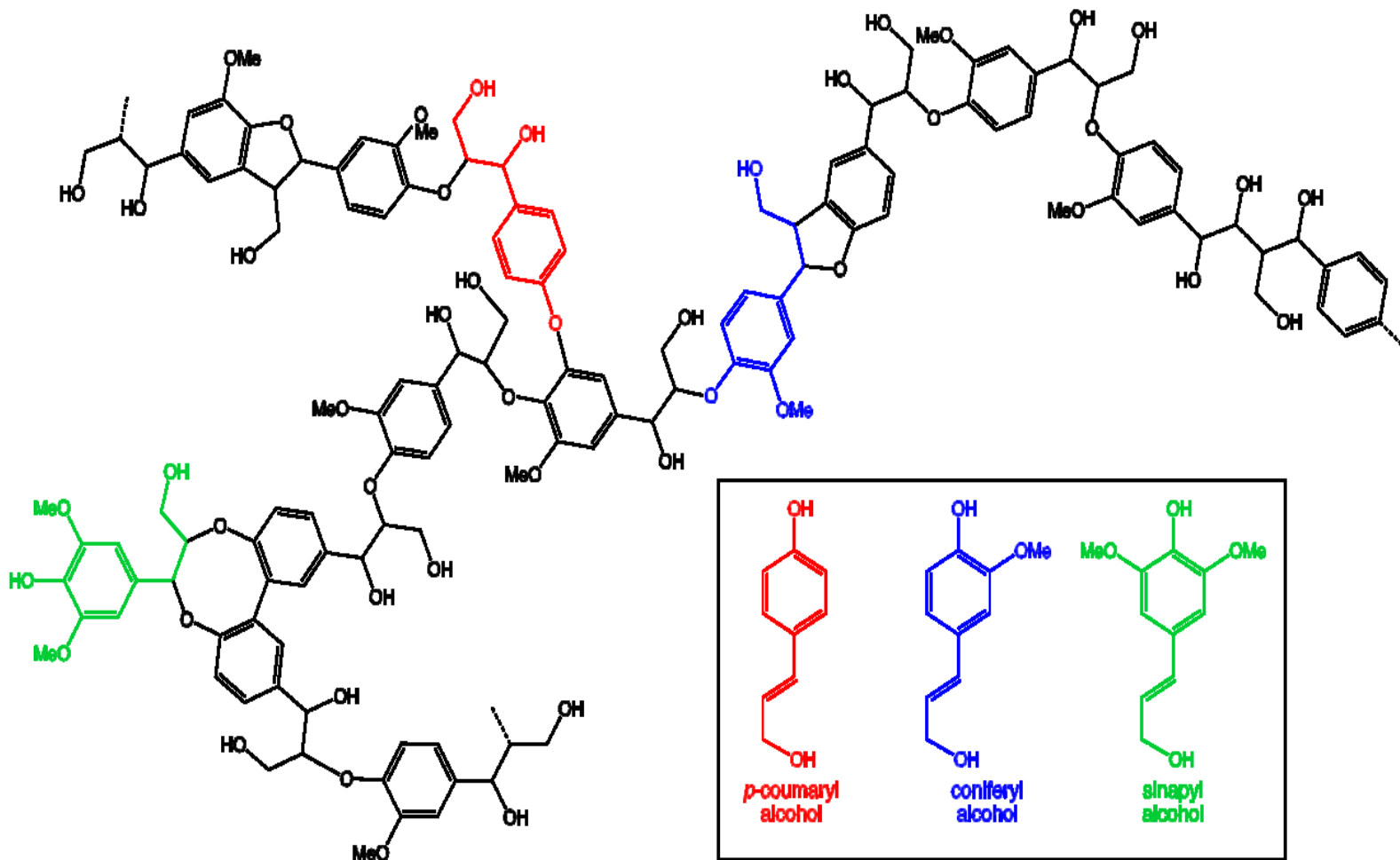
Typická lisovací směs pro brzdová obložení obsahuje tyto složky:

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

Fenolická lepidla na dřevo

- Rezol s velkou koncentrací methylových skupin > rozpustnost ve vodě
- Použití k výrobě překližek a vrstveného dřeva
- Vytvrzení teplem za alkalické katalýzy (NaOH, KOH)
- **Odolnost spoje za mokra (lepší než epoxidy)**

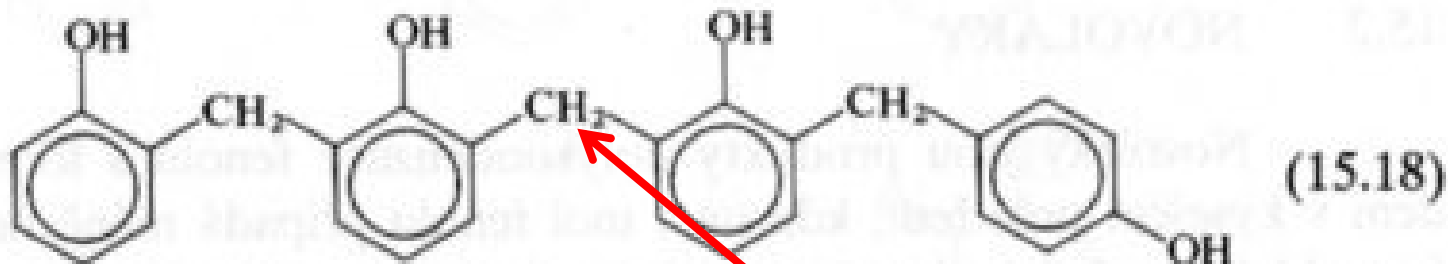
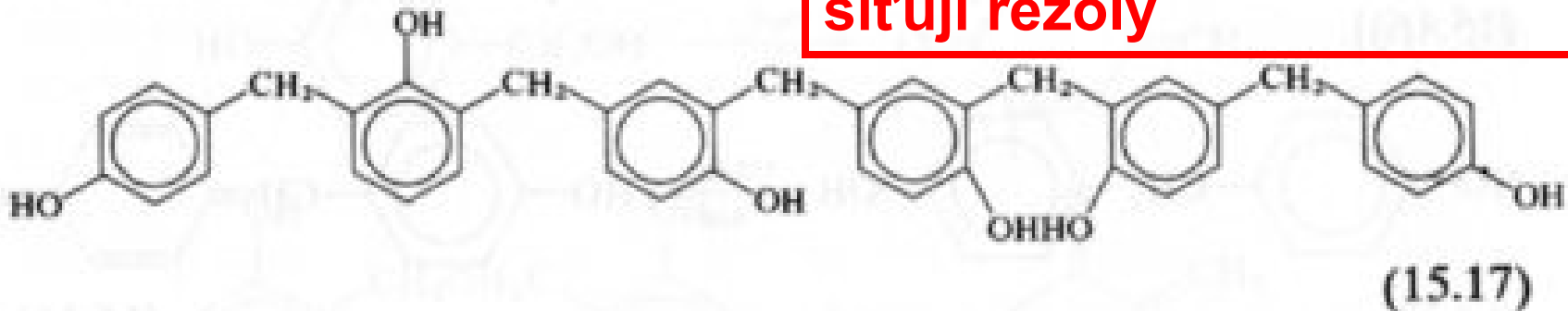
Proč asi rezoly tak dobře lepí?



REAKCE S LIGNINEM DŘEVA???

NOVOLAKY

Nejsou tam METHYLOLOVÉ SKUPINY $-\text{CH}_2-\text{OH}$, které síťují rezoly



POMĚR FENOL:FORMALDEHYD = 1:1

KYSELÁ KATALÝZA

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

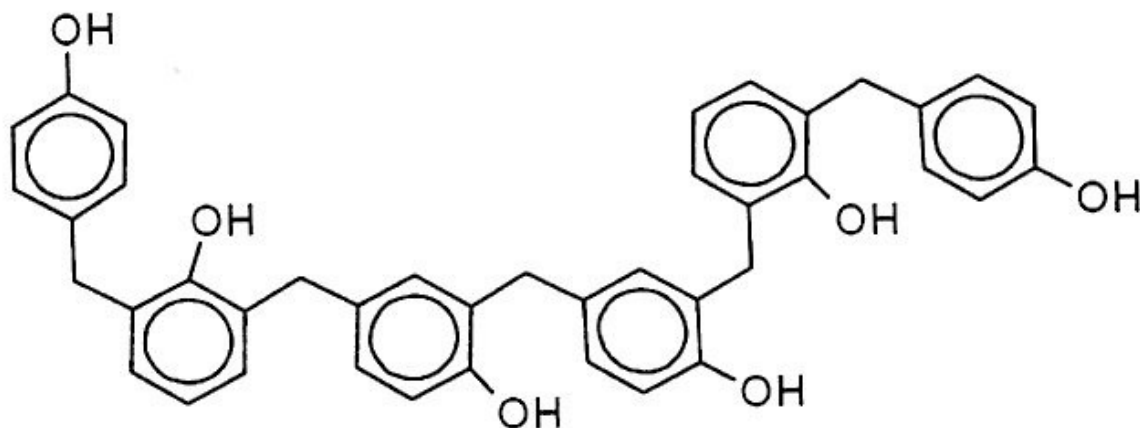
NOVOLAKY

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

PROČ NÁZEV NOVOLAKY?

- **DOBŘE ROZPUSTNÉ V LIHU (ETANOL),**
- **Lesklé a tvrdé nátěry,**
- **Náhrada KOPÁLU v lihových lacích, nazývaných dříve „KOPÁLY“,**
- **NĚKDY FALŠOVÁNÍ KOPÁLU V LIHOVÝCH LACÍCH,**
- **.....**

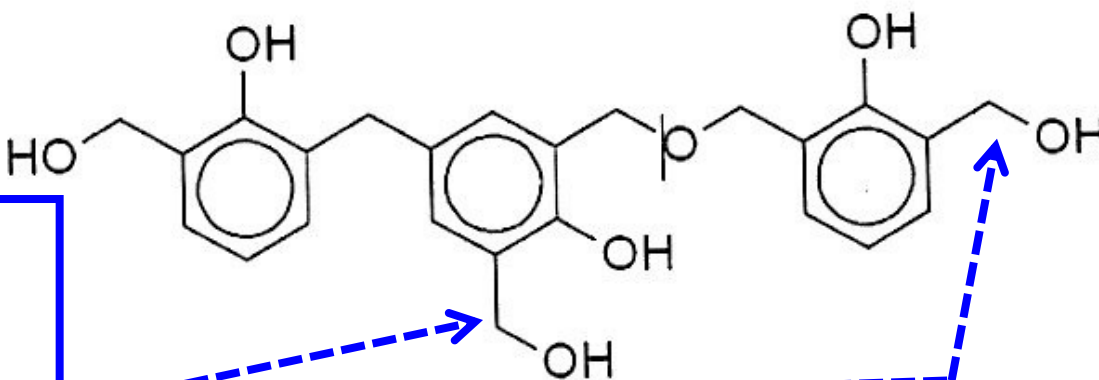
NOVOLAKY versus REZOLY ještě jednou



Nejsou tam
METHYLOLOVÉ
SKUPINY $-\text{CH}_2-\text{OH}$,
které síťují
rezoly

Obr. 13: Příklad možné struktury novolaku [23]

**VYTVRZOVÁNÍ
(SÍŤOVÁNÍ) běží pře
methylolové skupiny $-\text{CH}_2\text{OH}$**

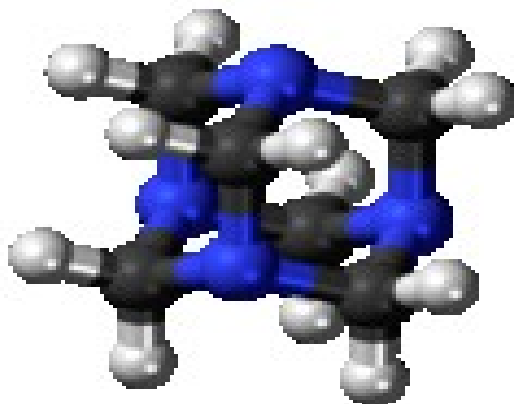
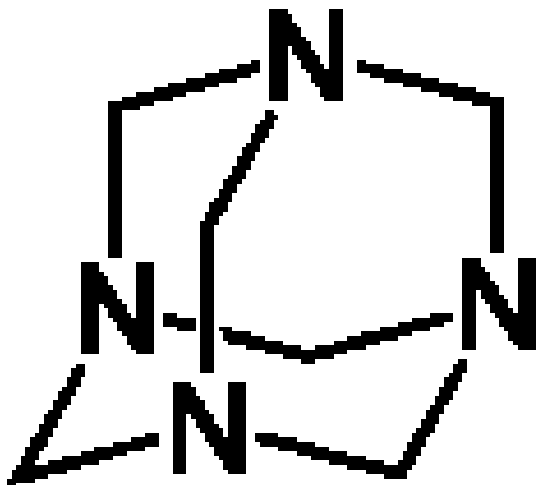


Obr. 14 Příklad možné struktury rezolu [23]

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 ^{3,7}]dekan
Další jména	Hexamethylentetramin, methenamin, hexamin, HMT, HMTA, tuhý líh
<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 ³
<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)**

Pertinax (materiál)

Textitová deska

Pertinax, Kartit je izolační a konstrukční materiál používaný v elektrotechnice. Jedná se o **papír nebo textil** jako výztuž a fenolformaldehydovou pryskyřici jako pojivo. **Pertinax** má hnědočervenou barvu. Jeho relativní permitivita ϵ_r je 4,4 až 5,5.

Pro Pertinax se používají ještě názvy: kartit nebo tvrzený papír.

Pertinax se obvykle vyrábí ve formě desek, tyčí nebo trubek. Díky jeho mechanickým vlastnostem **je ho možné bez problémů vrtat, řezat, brousit a frézovat.**

Používá se jako deska, na níž jsou upevněny součástky, jako izolační vrstva nebo ve formě různých izolačních dílů elektrických zařízení. Pro jeho snadnou dostupnost, nízkou cenu a dobré mechanické vlastnosti se **Pertinax** používá i v jiných oblastech mimo elektrotechniku, například v modelářství jako konstrukční materiál.



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
stearin	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

Lisovací hmoty v elektrotechnice

- **Dříve** typická aplikace na:
 - Objímky svítidel,
 - Vypínače,
 - Zásuvky,
 - Vidlice,
 -
- **NYNÍ NAHRAZOVÁNO:**
 - **PETP, PBTP s GF + FR (to jsem dělal úspěšně já)**
 - **PA 6,6 s GF + FR**

Lisovací hmoty v domácích spotřebičích

- **Dříve** typická aplikace na:
 - Držadla pánví, hrnců, atd.,
 - Fény, kulmy, atd.,
 -
- **NYNÍ NAHRAZOVÁNO:**
 - PA 6,6 s GF + FR

Lisovací hmoty v ELEKTROTECHNICE & DOMÁCNOSTI



Lisovací hmoty – DŮVODY NÁHRAD

- **Sériovost výrobků – termoplasty mají kratší výrobní časy**
- **Hygiena pracovního prostředí při výrobě**
- **Omezená dostupnost lisovacích hmot**

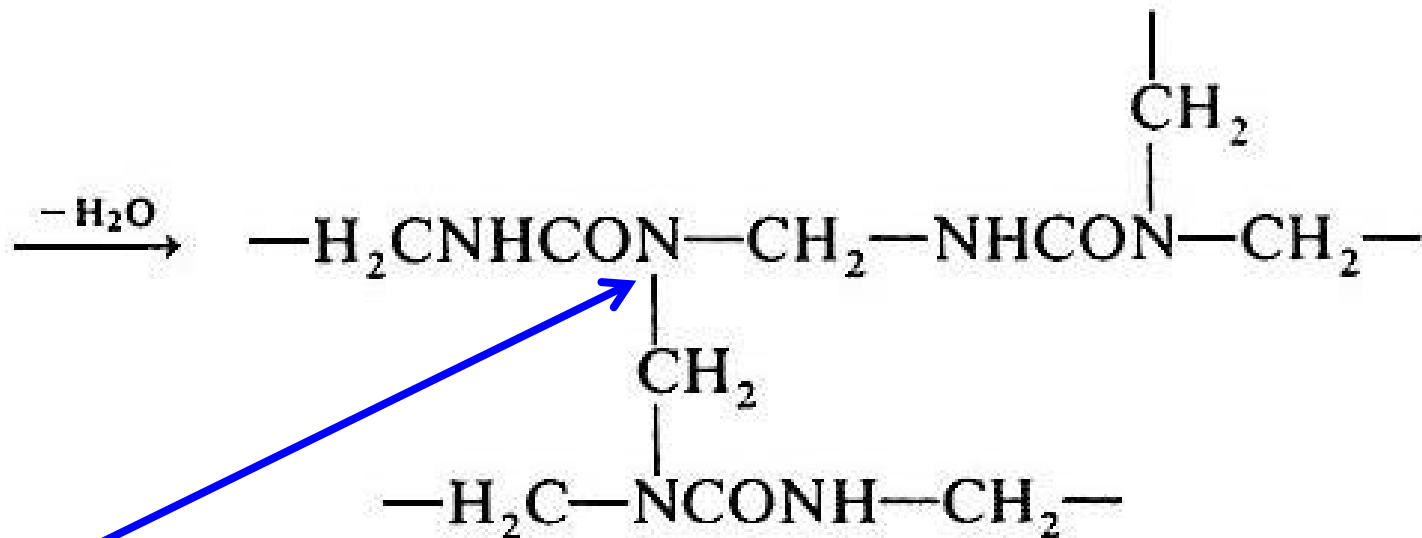
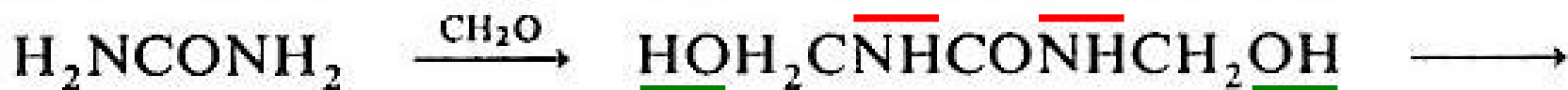
Další PLASTY na bázi formaldehydu/1

- **Močovinoformaldehydové**
- **Anilinoformaldehydové**
- **Melaminoformaldehydové – asi dnes nejdůležitější jako plast (kuchyňské potřeby atd.)**

OBECNĚ KE STRUKTUŘE SESÍŤOVANÉ FORMY

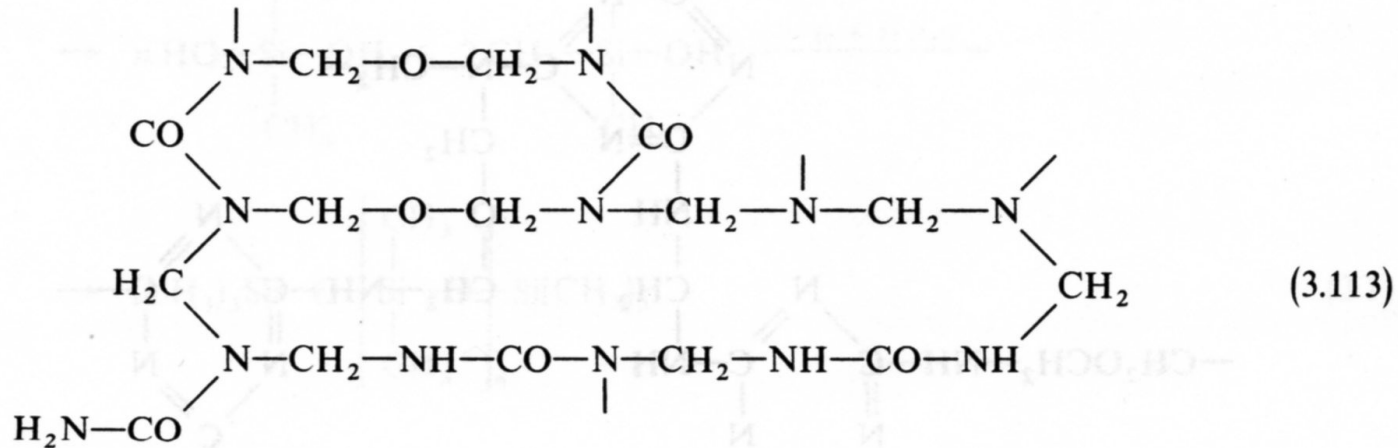
- Poslední literatura v češtině je stará 30 a více let,
- Cizojazyčná na tom není o moc lépe co do věnované pozornosti
- Obecně je už těmto materiálům věnováno málo výzkumné pozornosti, protože jsou, **KROMĚ LEPIDEL**, na ústupu v použití
- **V ČR už se vůbec nevyrábějí, vše je dovoz.**
Dříve vyráběna řada typů, cca. 20.

Močovinoformaldehydové pryskyřice

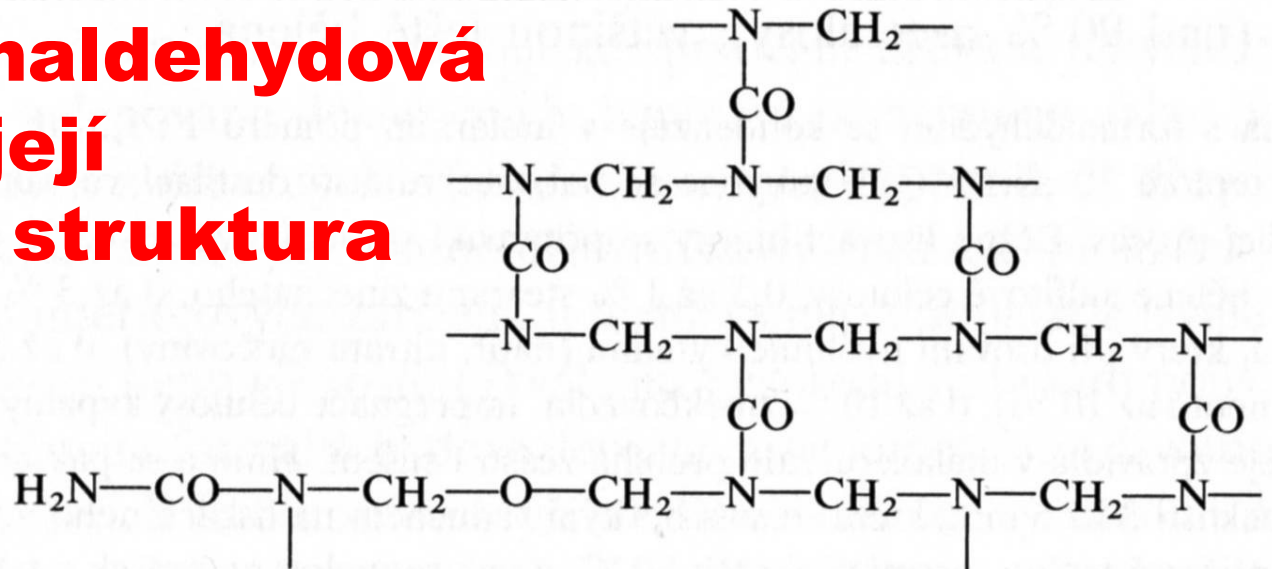


Kondenzace přes =NH skupiny jejich reakcí s -OH

Idealizovanou strukturu zesítěné močovinoformaldehydové pryskyřice naznačuje vzorec (3.113).



Močovinoformaldehydová pryskyřice a její SESÍŤOVANÁ struktura



Melamin

Obecné

Systematický název 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin

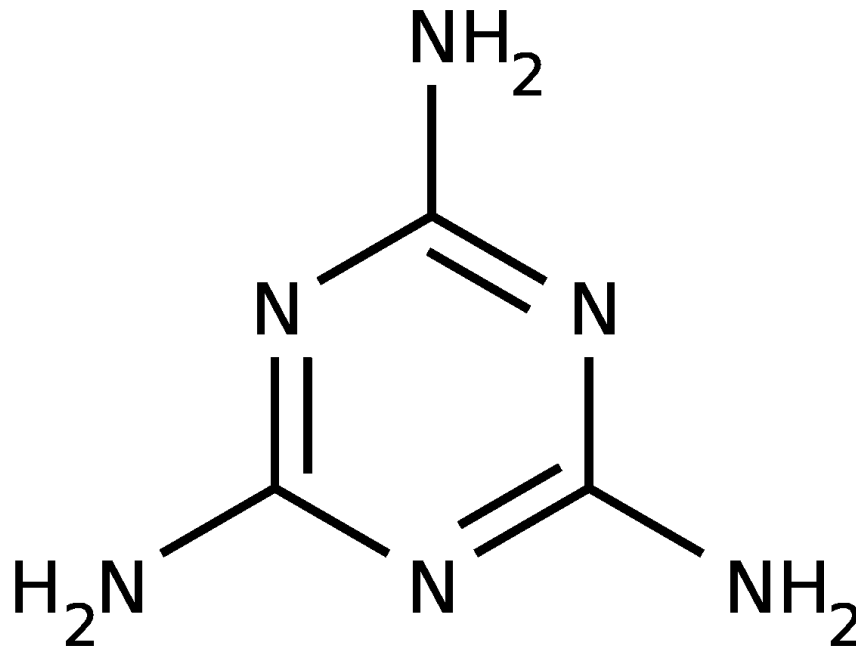
Sumární vzorec C₃H₆N₆

Identifikace

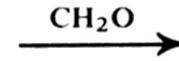
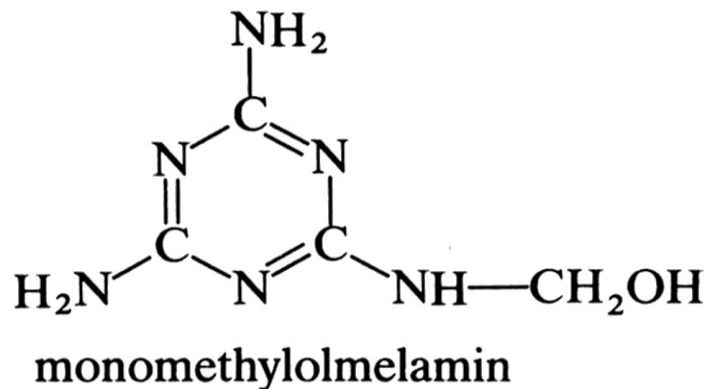
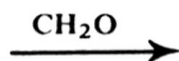
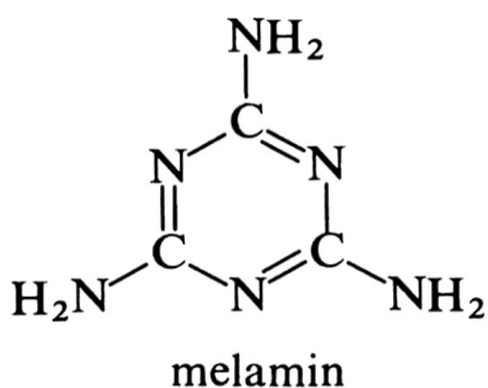
Registrační číslo CAS 108-78-1

Vlastnosti

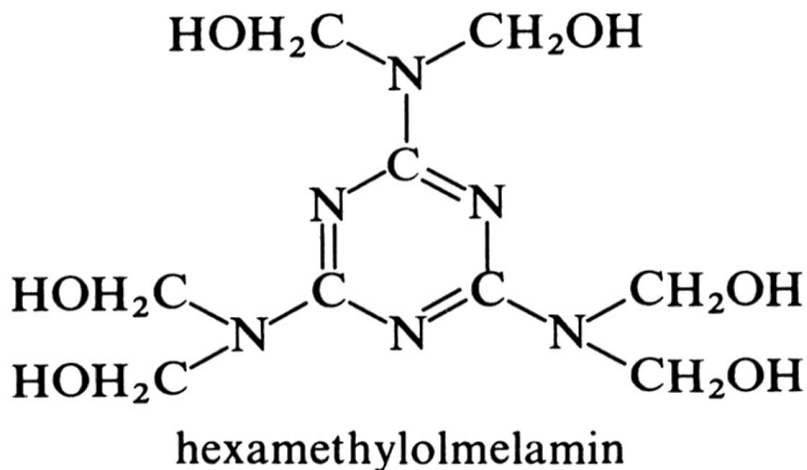
Molární hmotnost 126,121 g/mol



Melaminoformaldehydové pryskyřice

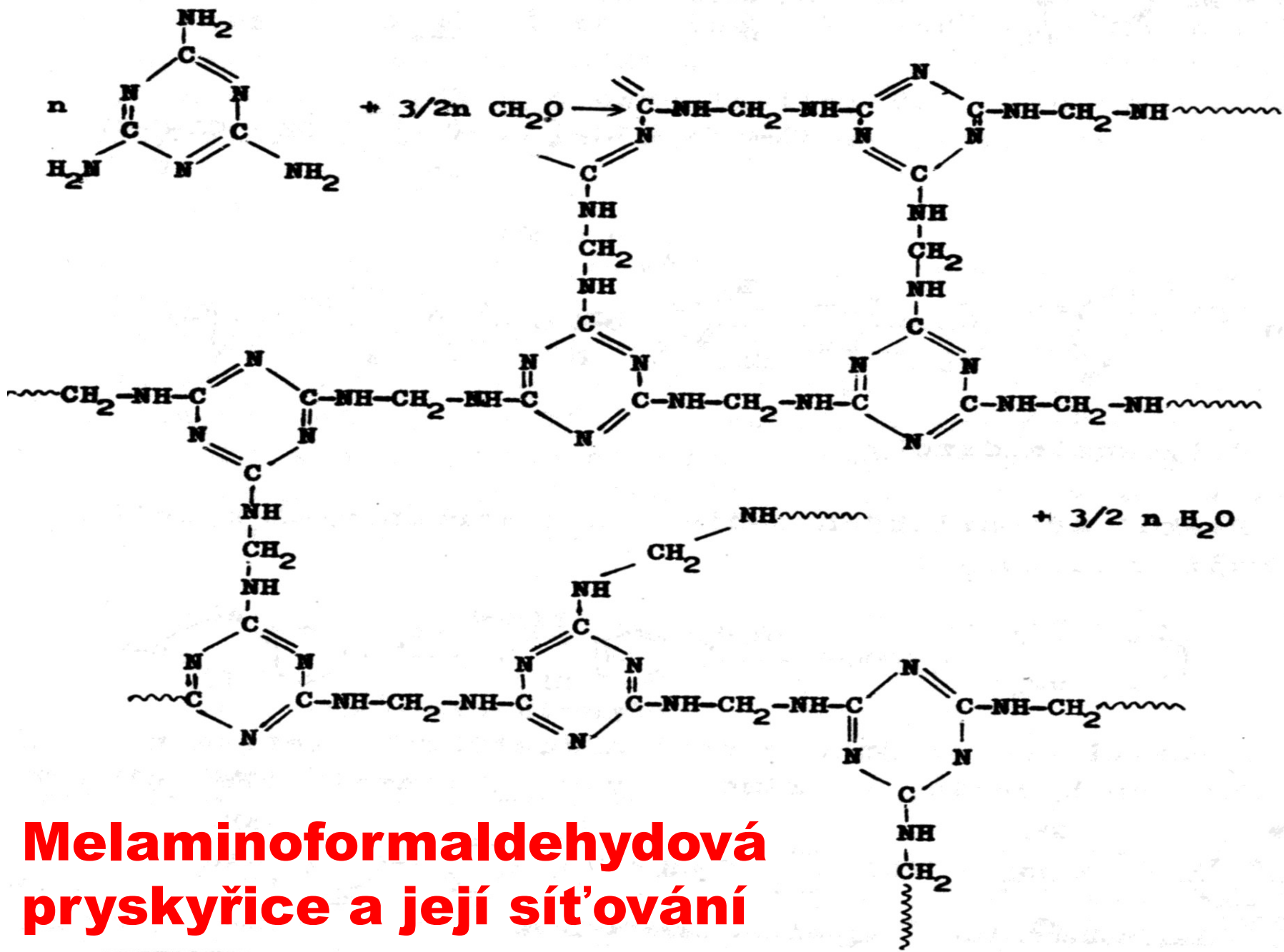


→ až



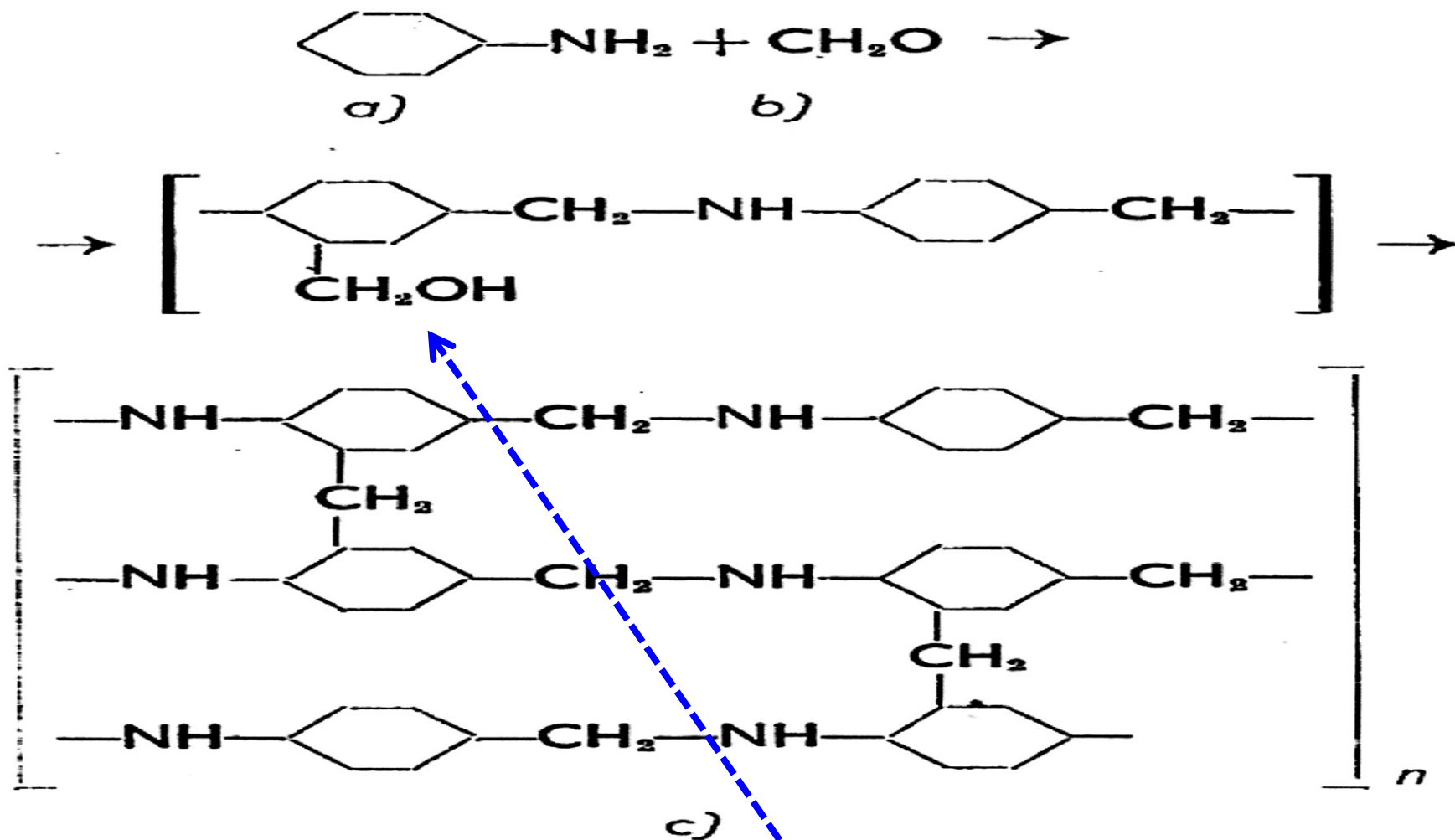
(16.13)

Kondenzace přes –CH₂-OH skupiny



Melaminoformaldehydová pryskyřice a její síťování

Anilinoformaldehdové pryskyřice



Kondenzace přes - CH₂-OH skupiny

Melaminoformaldehydové pryskyřice – domácí potřeby



13. 4. 2017

FENOLFORMALDEHYD
PRYSKYŘICE 8 2

Melaminoformaldehydové pryskyřice – POUŽITÍ

- pro dekorační lamináty 64 %,
- pro dřevěné výrobky 17 %,
- pro nátěrové hmoty 11 %,
- pro lisovací hmoty 3 %,
- pro papír 3 %,
- pro textilní pomocné prostředky 2 %.

Melaminoformaldehydové

pryskyřice – **UMAKART**

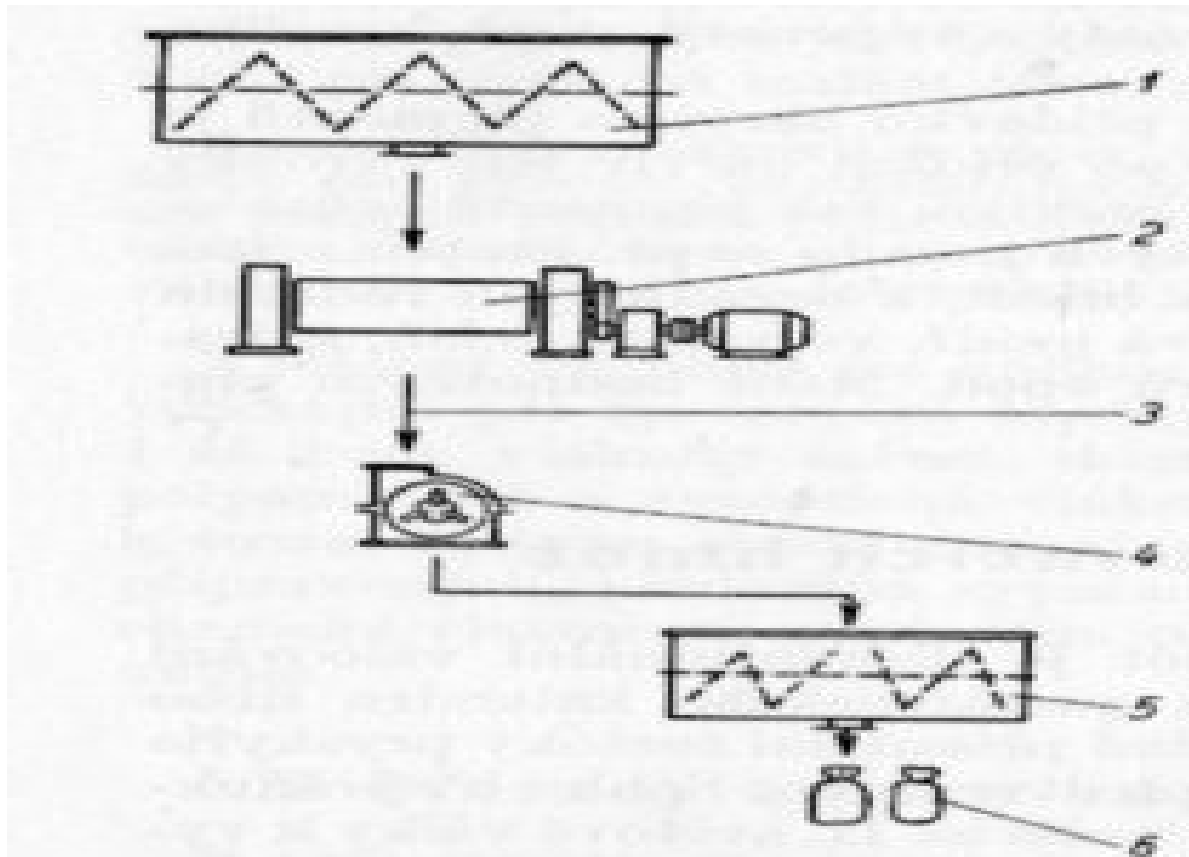
- **VRSTVENÁ HMOTA**

- Papíry napojené pryskyřicí,
- Horní barevná vrstva bez výztuže,
- LISOVÁNÍ

- **Stavebnictví**

- Bytová jádra za socialismu (koupelna, záchod)
- Pracovní plochy v kuchyni a čela dvířek nábytku

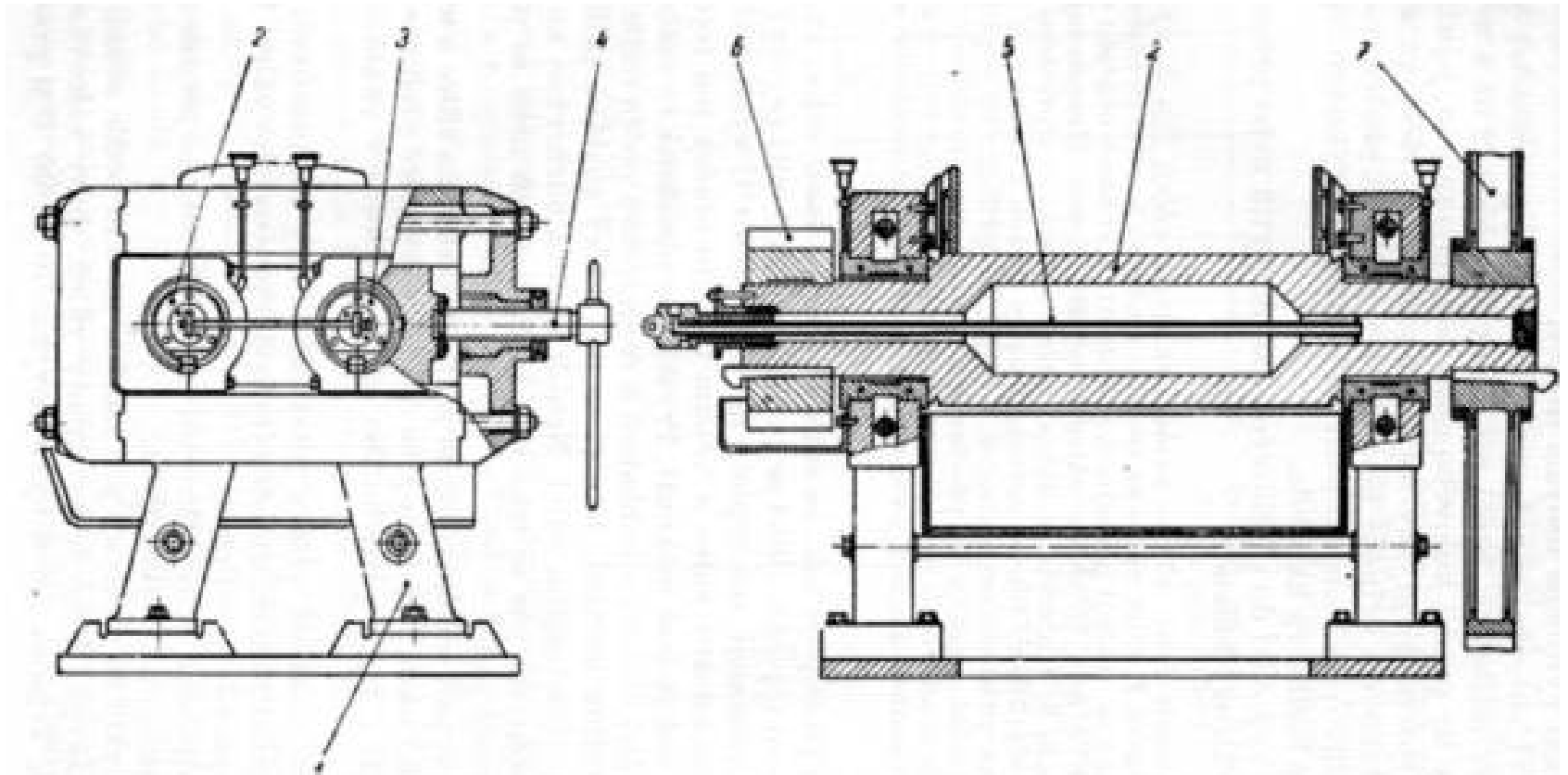
Schéma linky na výrobu lisovací hmoty



Obr. 46. Schéma výroby lisovacích hmot diskontinuálním válcováním

*1 - surovinnová míchačka, 2 - dvou-
válcový kalandr, 3 - chlazení, 4 -
mlýn, 5 - homogénizátor, 6 - hotový
výrobek*

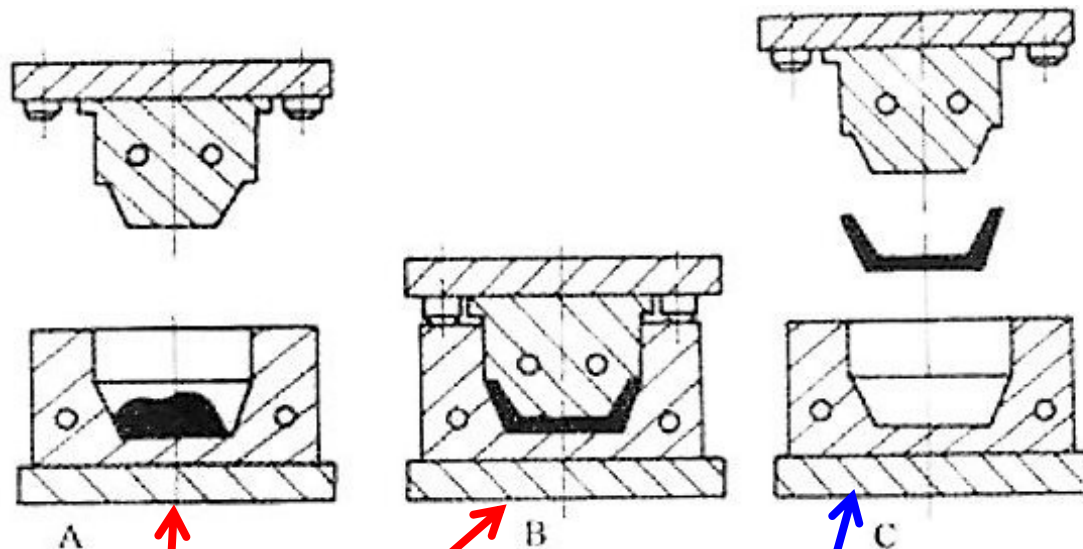
Kalandr



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

Něco ke zpracování 1 - LISOVÁNÍ

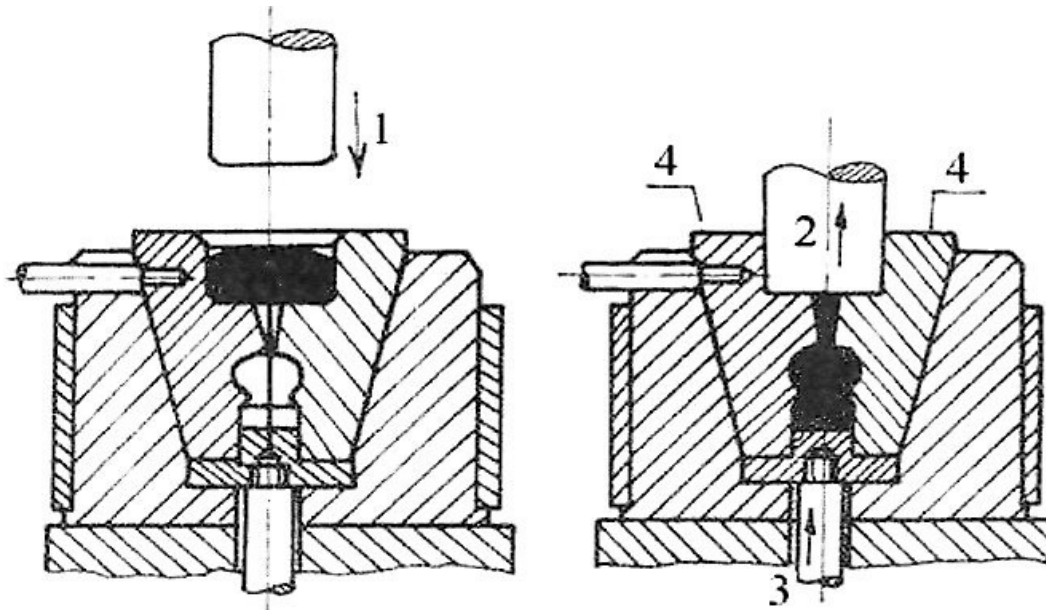


Obr. 57: Princip lisování termoplastů, A – vložení reaktoplastu do dutiny formy, B – lisování a vytvrzování, C – vyhození vylisku [1].

Tady je forma ohřívána

Tady je forma CHLAZENA

Něco ke zpracování 2 - **PŘETLAČOVÁNÍ**



Obr. 58: Princip přetlačování reaktoplastu, 1 – přetlačení vloženého plastu, 2 – pohyb tvárníku, 3, 4 – vyhození výlisku [1].

Tady je MATERIÁL ohříván

Tady je VÝROBEK CHLAZEN

MATERIÁL je ohříván v tzv. PŘEDKOMŮRCE