

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Oddělení syntetických polymerů, vláken a textilní chemie

Srovnání pevnostních charakteristik lepených spojů na různých typech
adherendů

Martin Kolář

Bakalářská práce
2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin Kolář**
Osobní číslo: **C16122**
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**
Studijní obor: **Polymerní materiály a kompozity**
Název tématu: **Srovnání pevnostních charakteristik lepených spojů na různých typech adhezivů**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. V literární rešerši přehledně popište problematiku epoxidových pryskyřic a způsoby jejich vytvrzování.
2. V teoretické části se dále zaměřte na aplikační využití epoxidových pryskyřic jako lepidel a tmelů používaných v průmyslu i v domácnostech.
3. Charakterizujte různá lepidla průmyslově vyráběná i komerční tzv. "hobby" lepidla a připravte jednotlivé vzorky lepených spojů na adhezivních substrátech z různých typů materiálu.
4. Studujte vliv jednotlivých typů epoxidových lepidel a adhezivů na pevnostní charakteristiky při měření pevnosti ve smyku.
5. Srovnajte a diskutujte zjištěné výsledky měřených vlastností v závislosti na typu lepidla a adhezivu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Luboš Prokůpek, Dr.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek


Datum zadání bakalářské práce: **21. prosince 2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 11.5.2019

Martin Kolář

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji Ing. Luboši Prokúpkovi, Dr. za vedení práce, cenné rady a připomínky které mi během její realizace poskytoval.

Bakalářská práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



ANOTACE

Bakalářská práce se zabývá tématem mechanických vlastností lepených spojů za použití epoxidových lepidel. První část této práce je věnována epoxidovým pryskyřicím, jejich výrobě, typům a způsobům vytvrzování.

Druhá část se zaměřuje na aplikační využití epoxidových pryskyřic jako lepidel a tmelů. Zahrnuje i některé speciální aplikace.

V třetí části bylo vybráno šest lepidel. Byly testovány mechanické vlastnosti lepených spojů za použití těchto lepidel na různých typech adherendů. U těchto lepidel byly také měřeny jejich charakteristické teploty. Naměřené hodnoty byly poté následně porovnány.

KLÍČOVÁ SLOVA

epoxidové pryskyřice, epoxidová lepidla, tvrdidla, lepené spoje, adherendy

COMPARISON OF STRENGTH CHARACTERISTICS OF GLUED JOINTS ON VARIOUS TYPES OF ADHERENTS

ANNOTATION

The bachelor thesis deals with the mechanical properties of glued joints using epoxy adhesives. The first part of this work is devoted to epoxy resins, their production, types and curing methods.

The second part focuses on the application of epoxy resins as adhesives and sealants. It also includes some special application.

In the third part, six adhesives were selected. The mechanical properties of the glued joints were tested using these adhesives on various types of adherents. The characteristic temperatures of these adhesives were also measured. The measured values were then compared.

KEYWORDS

Epoxy resins, epoxy adhesives, curing agents, glued joints, adherents

OBSAH

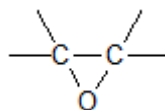
Úvod	10
1 Teoretická část	12
1.1 Epoxidové pryskyřice z bisfenolu A a epichlorhydrinu	12
1.1.1 Výchozí suroviny	12
1.1.2 Postup výroby	12
1.2 Ostatní druhy epoxidových pryskyřic	13
1.2.1 Cykloalifatické epoxidové pryskyřice	13
1.2.2 Acyklické epoxidové pryskyřice	14
1.2.3 Epoxidové pryskyřice obsahující dusík	14
1.2.4 Epoxyestery	14
1.2.4.1 Epoxyestery kyseliny fosforečné	15
1.3 Aditiva	15
1.3.1 Kaučuky	15
1.3.2 Termoplastická aditiva	15
1.3.3 Změkčovadla	16
1.3.4 Ředidla na bázi epoxidů	16
1.3.5 Retardéry hoření	16
1.3.6 Plniva	17
1.3.7 Antistatika	17
1.4 Vytvrzování epoxidových pryskyřic	17
1.4.1 Tvrdivla na bázi aminů	17
1.4.1.1 Alifatické aminy	17
1.4.1.2 Adukty Mannichovýchází	18
1.4.1.3 Cykloalifatické aminy	19
1.4.1.4 Aromatické aminy	19
1.4.1.5 Polyamidy	20
1.4.1.6 Amidoaminy	20
1.4.1.7 Dikyandiamid	20
1.4.2 Tvrdivla na bázi kyselin	21
1.4.2.1 Lewisovy kyseliny	21
1.4.2.2 Fenoly	21
1.4.2.3 Organické kyseliny	22
1.4.2.4 Anhydridy	22

1.4.2.5	Thioly	24
1.5	Aplikace epoxidových pryskyřic	24
1.5.1	Epoxidová lepidla	24
1.5.1.1	Epoxidová lepidla v automobilovém a leteckém průmyslu	25
1.5.1.2	Příklady epoxidových lepidel	27
1.5.2	Epoxidové pryskyřice v elektrotechnickém průmyslu.....	28
1.5.3	Epoxidové nátěry	28
1.5.4	Epoxidové tmely	30
1.5.5	Ostatní aplikace epoxidových pryskyřic	31
2	Experimentální část	33
2.1	Použité suroviny	33
2.1.1	Použitá lepidla.....	33
2.1.1.1	Bison epoxy universal.....	33
2.1.1.2	CHS-EPOXY 324.....	33
2.1.1.3	CHS-EPODUR 520-2608.....	34
2.1.1.4	Veropal EP-590M-230.....	35
2.1.1.5	Veropal 14	35
2.1.1.6	Veropal 15	36
2.1.2	Použité chemikálie	36
2.1.3	Použité adherendy	36
2.2	Příprava vzorků.....	37
2.2.1	Příprava vzorků pro měření pevnosti ve smyku	37
2.2.2	Příprava vzorků pro měření TMA a DMA	38
2.3	Metody měření	38
2.3.1	Měření pevnosti ve smyku	38
2.3.2	Měření TMA	39
2.3.3	Měření DMA.....	40
3	Výsledky a diskuse	43
3.1	Výsledky měření pevnosti ve smyku	43
3.1.1	Bison epoxy universal.....	43
3.1.2	CHS-EPOXY 324.....	45
3.1.3	CHS-EPODUR 520-2608	47
3.1.4	Veropal EP-590M-230.....	48
3.1.5	Veropal 14.....	50

3.1.6	Veropal 15.....	51
3.2	Výsledky měření TMA a DMA	53
3.3	Vzájemné porovnání mechanických vlastností lepidel.....	54
Závěr	56
Použitá literatura	57
Seznam obrázků	61
Seznam tabulek	63
Seznam grafů	64
Seznam vzorců	65
Seznam zkratek	66

Úvod

Epoxidové pryskyřice jsou důležitou skupinou polymerních materiálů, charakterizovanou přítomností více než jednoho tříčlenného kruhu, známého jako epoxidová nebo oxiranová skupina (Vzorec 1).



Vzorec 1 Epoxidová skupina

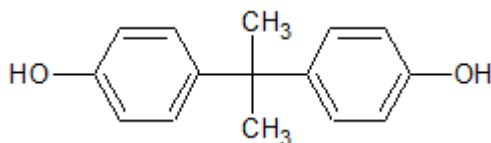
Slovo „epoxy“ je složené z řecké předpony „ep“, jenž znamená mezi, a „oxy“, značící kyslík. Jako epoxidové pryskyřice by se měly dle přesné definice označovat pouze monomery a oligomery, obsahující epoxidové skupiny. Avšak tímto pojmem se volně označují vytvrzené epoxidové systémy. Převážná většina dnešních epoxidových pryskyřic jsou bi nebo vícefunkční epoxidy.

Epoxidy jsou jednou z nejvíce universálních skupin polymerů s mnoha aplikacemi, jako například ochranné nátěry, izolace pro polovodiče, automobilové primery, lepidla nebo tmely. Velké využití také nacházejí v automobilovém průmyslu.

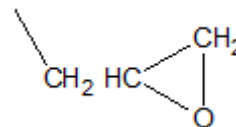
Nevytvrzené epoxidové pryskyřice jsou viskózní tekutiny. Většina vytvrzených epoxidových pryskyřic jsou amorfní reaktoplasty s vynikající mechanickou pevností, skvělou chemickou a antikorozií odolností, s velmi dobrými tepelnými, adhezivními a elektrickými vlastnostmi.

Komerční epoxidové pryskyřice obsahují alifatické, cykloalifatické a aromatické skupiny a jsou dostupné v širokém rozpětí jejich molekulových hmotností; od několik set až po tisíce g/mol.

Převážná většina epoxidových pryskyřic jsou glycidyl etherové deriváty bisfenolu A (více než 75 % epoxidových pryskyřic) (Vzorce 2 a 3).



Vzorec 2 Bisfenol A



Vzorec 3 Glycidyllová skupina

Epoxidový kruh je schopen reagovat s širokou škálou vytvrzovacích činidel za různých podmínek a teplot. Tyto reakce poskytují vytvrzený, nerozpustný reaktoplast. Pro modifikaci vytvrzených epoxidových pryskyřic se používají různá aditiva: plniva, změkčovadla, plastifikátory, katalyzátory atd. [1]

Patenty firmy Ciba započaly rokem 1945 a již v roce 1946 byl na švýcarských vzorkovacích trzích uveden první typ epoxidové pryskyřice.

Československo se po Švýcarsku stalo druhou zemí v Evropě, ve které byla zahájena průmyslová výroba epoxidových pryskyřic. [1]

Ve druhé polovině 40let, dvě americké společnosti, Shell Chemical Co. a Union Carbide Corp. (později Bakelite Co.) započaly výzkum bisfenolu A v souvislosti s epoxidovými pryskyřicemi. Toho času byl Shell jediným dodavatelem epichlorhydrinu, firma Bakelite byla hlavním dodavatelem fenolických pryskyřic a bisfenolu A. V roce 1955, čtyři američtí výrobci epoxidových pryskyřic podepsaly dohodu o vzájemném udělování licencí. Současně s tím započaly výrobu epoxidových pryskyřic společnosti Dow Chemical Co. a Reichhold Chemicals, Inc. [2]

1 Teoretická část

1.1 Epoxidové pryskyřice z bisfenolu A a epichlorhydrinu

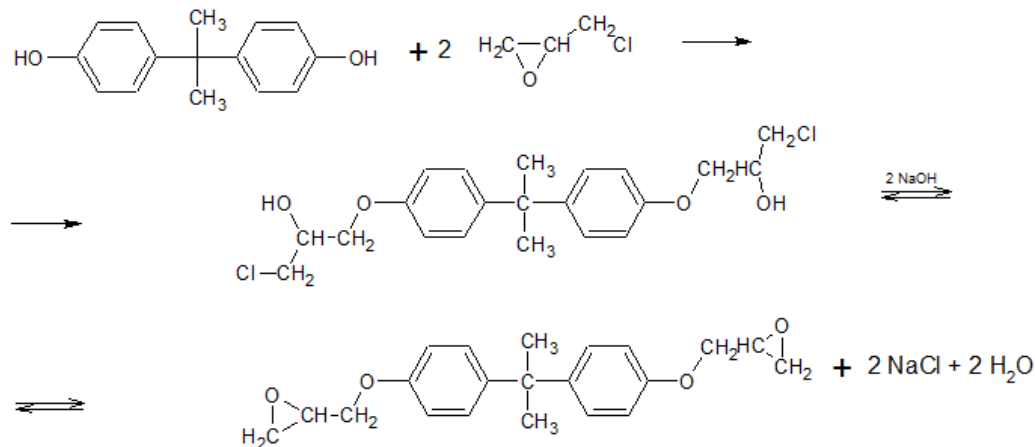
1.1.1 Výchozí suroviny

Bisfenol A pro výrobu epoxidových pryskyřic se vyrábí reakcí acetonu s fenolem. Jelikož u epoxidových pryskyřic barva roli nehraje, lze použít bisfenol A o nižší čistotě, než je tomu například u polykarbonátů. Adekvátní je bisfenol A o bodu tání 153 °C.

Epichlorhydrin se vyrábí chlorací propylenu za vzniku allylchloridu. Následně probíhá hydrochlorace vzniklého allylchloridu za vzniku dichlorhydrinu a ten za zvýšené teploty reaguje s hydroxidem sodným za vzniku epichlorhydrinu. [3]

1.1.2 Postup výroby

Zde probíhají dvě reakce; adice epoxidové skupiny z epichlorhydrinu na fenolický hydroxyl. Poté dochází k odštěpení chlorovodíku, který vzniká z chlorhydrinetherů za vzniku epoxidových skupin (Vzorec 4).



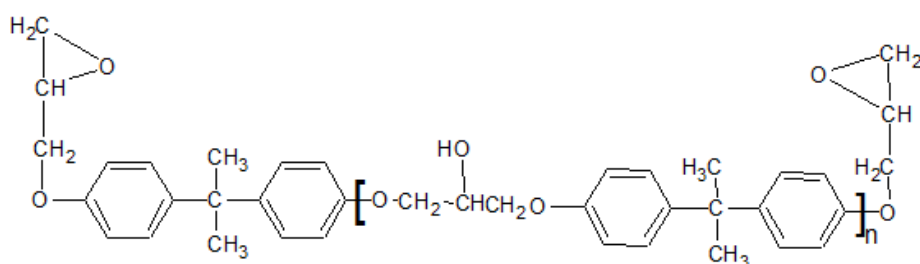
Vzorec 4 Alkalická kondenzace epichlorhydrinu s bisfenolem A

V prvním kroku vzniká dianchlorhydrinether, ze kterého odštěpením chlorovodíku z obou konců vznikne diandiglycidylether neboli 2,2-bis[p-(2,3-epoxypropoxy)fenyl] propan.

Vzniklý diglycidylether má relativní molekulovou hmotnost 340. Mnoho ze známých typů epoxidových pryskyřic má průměrnou relativní molekulovou hmotnost v rozmezí 340-400. Z toho lze odvodit, že diglycidylether je jejich významnou složkou. [3]

Epoxidová skupina zůstává buďto zachována, nebo může dále reagovat s dalším fenolickým hydroxylem molekuly dianu za vzniku vysokomolekulárních látek. Zároveň s touto reakcí probíhá několik vedlejších reakcí, jako například částečná hydrolyza epoxidových skupin vodou na dioly.

Odštěpení chlorovodíku z chlorhydrinetherů je reakce rovnovážná, část chlorhydrinových skupin zůstává zachována. Molekulovou hmotnost vzniklé pryskyřice lze do určité míry řídit poměrem dianu a epichlorhydrinu. Připravují se epoxidové pryskyřice s molekulovou hmotností od cca 340 do 3800 dle použitého poměru monomerů (Vzorec 5). Čím méně epichlorhydrinu připadá na jeden mol bisfenolu A, tím je vyšší výsledná molekulová hmotnost. [4]



Vzorec 5 Pryskyřice při poměru dian: epichlorhydrin (1:2)

Základní pryskyřice o vyšší relativní molekulové hmotnost lze připravit buďto kondenzací dianu s chlormethoxyranem, nebo reakcí produktu s nízkou relativní molekulovou hmotností s dalším dianem. [5]

Kromě bisfenolu A se používají i jiné sloučeniny, obsahující hydroxylovou skupinu, například bisfenol F nebo tetrachloro-o-bisfenol A. [6]

1.2 Ostatní druhy epoxidových pryskyřic

1.2.1 Cykloalifatické epoxidové pryskyřice

Tyto pryskyřice se ve srovnání s pryskyřicemi z bisfenolu A vyznačují mnohem nižší viskozitou a čistší barvou. Na druhou stranu jsou mnohem křehčí. Mají také nižší tepelnou odolnost.

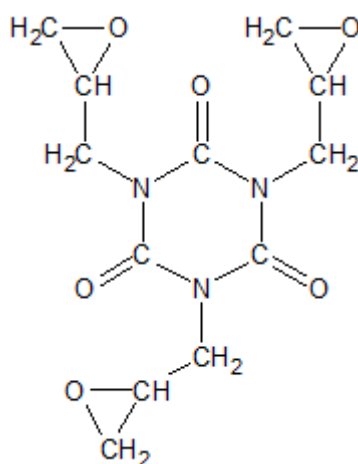
Mezi používané cykloalifatické epoxidové pryskyřice patří například 3,4-epoxy-6-methyl-cyklohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methyl-cyklohexenkarboxylát [3]. Do této skupiny lze zařadit také glycidylestery, jelikož jejich nejvýznamnější typy se připravují z cykloalifatických dikarboxylových kyselin. [4]

1.2.2 Acyklické epoxidové pryskyřice

Tento druh se odlišuje od předchozích obsahem dlouhých řetězců, které obsahují kruhové struktury. Patří sem hlavně epoxidizované oleje. Tyto oleje se používají například pro stabilizaci polyvinylchloridu. [3]

1.2.3 Epoxidové pryskyřice obsahující dusík

Tyto pryskyřice se vyznačují vysokou odolností vůči povětrnostním vlivům. Majoritní zastoupení v této skupině má triglycidylisokyanurát (Vzorec 6). Tato pryskyřice se dodává v krystalické formě. [3]



Vzorec 6 Triglycidylisokyanurát

1.2.4 Epoxyestery

Epoxyestery jsou další skupinou pryskyřic, které vynikají výbornou chemickou odolností. Tato chemická odolnost je důsledkem husté trojrozměrné sítě, která vzniká při jejich vytvrzování. Epoxyesterové pryskyřice vynikají skvělou kohezí, avšak jejich adheze, hlavně k hladkým kovovým povrchům není příliš dobrá. Epoxyesterové pryskyřice se používají jako povlaky, a to hlavně u aplikací, kde se povrch často čistí, jako například místa pro přípravu jídel. [7]

Esterifikace epoxidových pryskyřic karboxylovými kyselinami se využívá při výrobě lakařských pryskyřic.

Epoxyestery jsou rozpustné v uhlovodících, jak alifatických, tak aromatických. Tato rozpustnost je ovlivněna obsahem mastných kyselin, při jejich nižším počtu je potřeba větší podíl aromatických uhlovodíků. [4]

1.2.4.1 Epoxyestery kyseliny fosforečné

Epoxyestery kyseliny fosforečné jsou produktem reakce epoxidové pryskyřice s kyselinou fosforečnou. V závislosti na reakčních podmínkách vzniká směs mono, di a tri esterů. Epoxyestery kyseliny fosforečné mohou dispergovat ve vodě za vzniku nátěrů na vodní bázi. Jejich hlavní využití je jako modifikátory adheze pro tmely na neepoxidové bázi při výrobě lodních kontejnerů. [8]

1.3 Aditiva

U aplikací adheziv se aditiva a plniva používají, aby materiál získal požadované mechanické, chemické nebo fyzikální vlastnosti. Aditiva musí být společně s materiálem v homogenní fázi. Jejich hlavními vlastnostmi jsou modifikace chemických konfigurací, inertního chování, hustoty, nasákavosti, teplotní a elektrické vodivosti a koeficientu tepelné roztažnosti. Mají schopnost rozšířit teplotní použitelnost, mohou ovlivňovat reologii. [9]

1.3.1 Kaučuky

Kaučuky se přidávají pro zvýšení flexibility, odolnosti proti únavě materiálu a pro zvýšení houževnatosti. Dělí se na dvě hlavní skupiny, reaktivní a nereaktivní.

Kapalné kaučuky, používané u epoxidů jsou např. karboxyl-terminované butandien akrylonitrilové kopolymery (CTBNs). Tyto kaučuky mají terminované karboxylové skupiny, které mohou reagovat s epoxidovými skupinami za snížení hustoty zesílení. Poté, co se kaučuk stane součástí systému, dojde k poklesu teploty skelného přechodu a modulu pevnosti. [10]

1.3.2 Termoplastická aditiva

Termoplastická aditiva se používají, stejně jako kaučuky, pro zvýšení houževnatosti epoxidových pryskyřic. Pouze relativně nízkomolekulární termoplastická aditiva mohou být rozpuštěna v pryskyřici, a ne všechna jsou kompatibilní s epoxidy, tudíž možnosti použití jsou zde velmi omezené.

Mezi tato aditiva patří polyvinyl butyral, polyethylen sulfon, polyimidy nebo nylon.

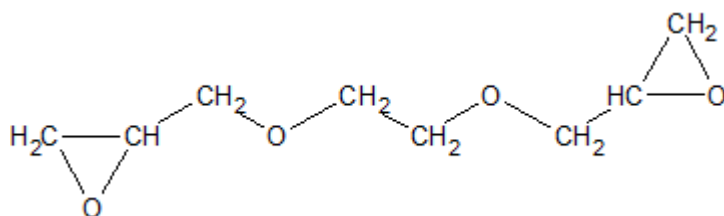
Termoplastická aditiva na rozdíl od kaučuků nemají tendenci příliš ovlivňovat teplotu skelného přechodu a modul pevnosti. [10][11]

1.3.3 Změkčovadla

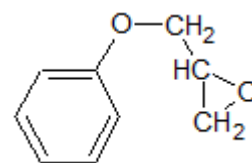
Změkčovadla se používají, pokud je potřeba materiál více elastický, zvláště v aplikacích, kde má vytvrzená pryskyřice odolávat značným výkyvům teplot, aniž by vznikaly trhliny. Změkčené epoxidové pryskyřice nacházejí největší uplatnění v elektrotechnickém průmyslu.

Změkčování se dělí na vnitřní a vnější. K vnitřnímu změkčování se používá např. ethylenglykoldiglycidylether (Vzorec 7) nebo fenylglycidylether (Vzorec 8) a toto změkčování se označuje jako flexibilizace.

Vnější změkčování se označuje jako plastifikace. Mezi plastifikátory patří např. dioktylfthalát, nebo dříve používaný dibutylfthalát. Dalšími používanými vnějšími změkčovadly jsou glyceridy mastných kyselin, polymerní mastné alkoholy nebo adukty tetrahydrofurfurylalkoholu s ethylenoxidem. [4]



Vzorec 7 Ethylenglykoldiglycidylether



Vzorec 8 Fenylglycidylether

1.3.4 Ředidla na bázi epoxidů

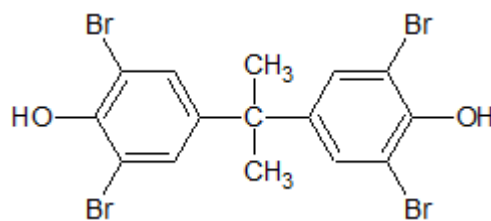
Ve většině případů se mezi tato rozpouštědla řadí monofunkční reaktivní epoxidy s nízkou viskozitou.

Monofunkční pryskyřice jako například butyl glycidyl ether nebo kresyl glycidyl ether mají velký vliv na snížení viskozity, jejich vedlejším efektem je zhoršení mechanických a teplotních vlastností.

Nízkomolekulární sloučeniny jsou nejvhodnější ředidla, ale jsou často těkavé, proto je nutné je používat pouze v kontrolovaných prostředích. [10]

1.3.5 Retardéry hoření

Retardéry hoření se často přidávají jako plniva. Obecně lze říci, že čím více vodíků a uhlíků má polymerní systém, tím více hořlavý je [10]. Retardéry hoření nacházejí uplatnění hlavně u pryskyřic, které se používají v elektrotechnickém průmyslu. Nejčastěji používaným retardérem hoření je tetrabrombisfenol A (Vzorec 9). [12]



Vzorec 9 Tetrabrombisfenol A

1.3.6 Plniva

Plniva se v epoxidových systémech používají za těmito účely: snížení ceny, snížení teplotní roztažnosti, zvýšení teplotní vodivosti, zvýšení viskozity. [11]

Nejpoužívanějšími plnivými jsou oxid železitý, oxid titaničitý, oxid hlinitý, oxid křemičitý nebo mastek. Důležitým parametrem je velikost částic; příliš velké částice se dlouho usazují, naopak prášek může způsobit velké zvýšení viskozity. [13]

1.3.7 Antistatika

Antistatika se používají za účelem odvádění elektrického náboje. Nejpoužívanějšími antistatiky jsou organické kvartérní amoniové soli, např. bis(2-hydroxyethyl)oktyl-methyl amonium p-toluen sulfonát. [14]

1.4 Vytvrzování epoxidových pryskyřic

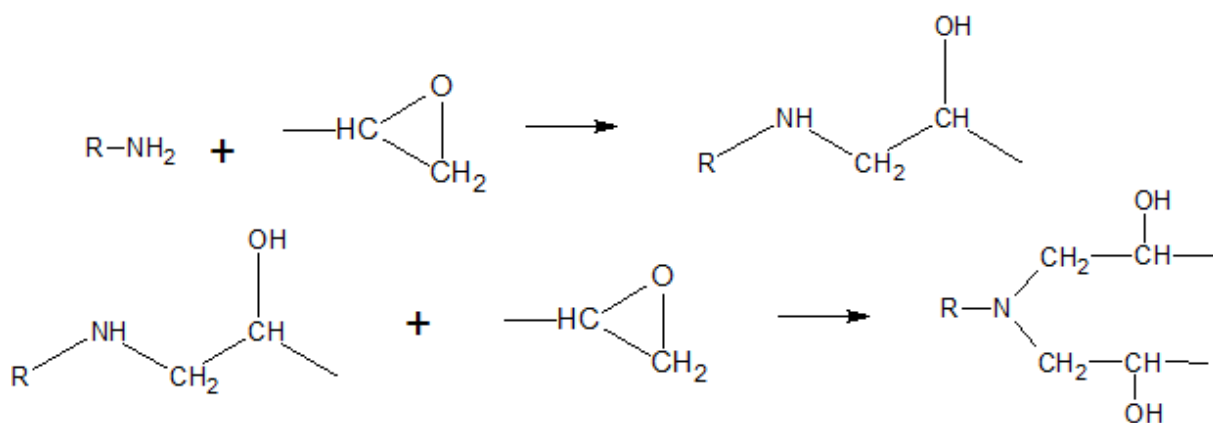
Vliv a vlastnosti tvrdidel jsou kritické pro konečné vlastnosti epoxidové pryskyřice. Vzhledem k tomu, že tvrdidlo se stává součástí trojrozměrné vytvrzené sítě, je třeba brát ohled na jeho strukturu a stechiometrii.

Vytvrzování epoxidových pryskyřic tedy zahrnuje vytvoření trojrozměrné molekulární sítě během polymerace bez vzniku těkavých vedlejších produktů. [15]

1.4.1 Tvrdidla na bázi aminů

1.4.1.1 Alifatické aminy

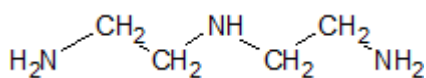
Největší význam ve vytvrzování mají alifatické polyaminy karboxylových kyselin. Primární a sekundární alifatické polyaminy umožňují vytvrzování epoxidových pryskyřic za normálních teplot. Při reakci dochází ke vzniku hydroxylové a sekundární aminoskupiny, která dále reaguje stejným způsobem za vzniku terciální aminoskupiny (Vzorec 10). [5]



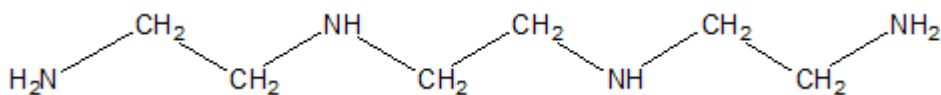
Vzorec 10 Princip vytvrzování aminy

Aby mohl zesítěný produkt vzniknout, je nutné, aby použitý amin obsahoval v molekule aspoň 3 aktivní atomy vodíku. K vytvrzování alifatických a cykloalifatických pryskyřic dochází za laboratorní teploty za poměrně krátkou dobu.

Jako příklad tvrdidel na bázi aminů lze uvést diethylentriamin (Vzorec 11) nebo triethyltetraamin (Vzorec 12).

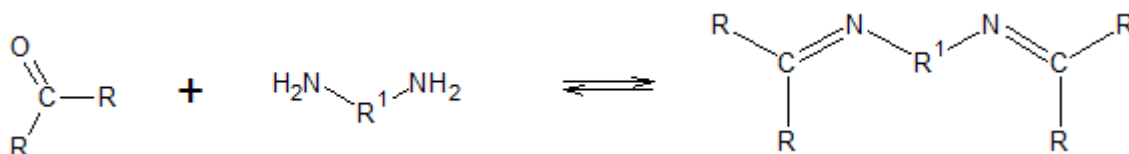


Vzorec 11 Diethylentriamin



Vzorec 12 Triethyltetraamin

Primární aminy se často používají také jako latentní tvrdidla. Využívá se reakce např. s methylethylketonem, kdy dochází k vytvoření ketiminu, který je stabilní ve směsi s epoxidovou pryskyřicí (Vzorec 13). Při vystavení atmosférickým podmínkám se hydrolyzuje a zpětně uvolňuje amin a keton. Amin vytvrzuje pryskyřici a těkavý keton se odpaří. Tato aplikace je možná pouze u tenkých filmů. [16][17]

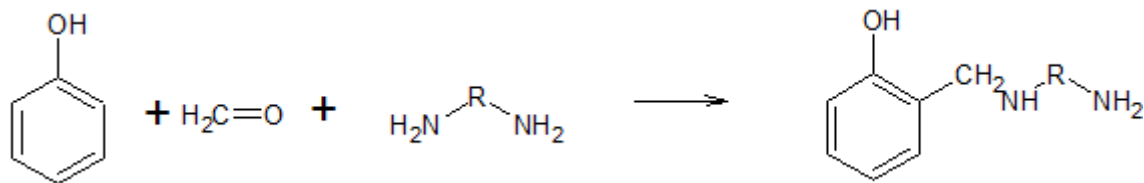


Vzorec 13 Vznik ketiminu

1.4.1.2 Adukty Mannichových bází

Dalšími tvrdidly na bázi aminů jsou adukty Mannichových bází, což jsou produkty reakce aminu s fenolem a formaldehydem. Výsledný produkt obsahuje interní fenolický katalyzátor.

Adukty Mannichových bází jsou méně těkavé, a i přes jejich vyšší molekulovou hmotnost jsou více reaktivní (Vzorec 14). [8]

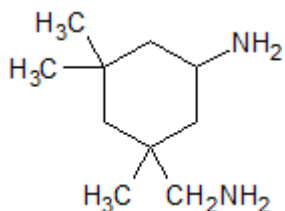


Vzorec 14 Mannichova báze

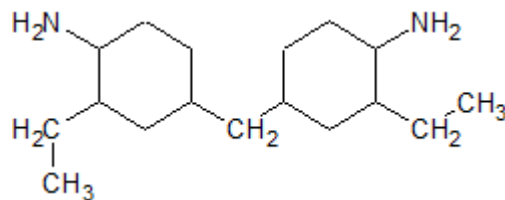
1.4.1.3 Cykloalifatické aminy

Cykloalifatické aminy, na rozdíl od alifatických, poskytují po vytvrzení produkty s lepší tepelnou odolností a houževnatostí. Zvyšují teplotu skelného přechodu a tažnost. Nemodifikované cykloalifatické aminy potřebují zvýšenou teplotu při vytvrzování. Za ideálních podmínek poskytují skvělé vlastnosti; rychlé vytvrzování, nízkou viskozitu, nízkou toxicitu, dobrou adhezi a skvělou barevnou stabilitu. Jejich hlavní nevýhodou je mnohem vyšší cena oproti ostatním tvrdidlům. [18]

Jako příklad lze uvést isoforondiamin (Vzorec 15) nebo 3,3-diethyl-4,4-diaminodicyklohexylmethan (Vzorec 16). [4]



Vzorec 15 Isoforondiamin

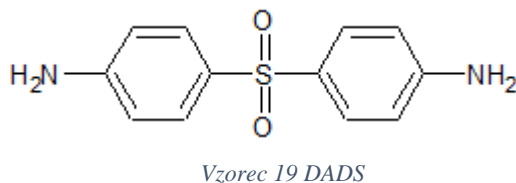
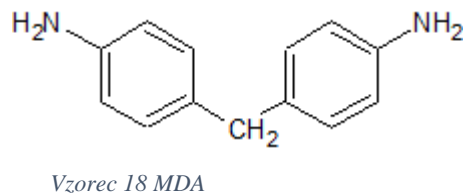
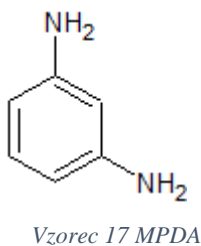


Vzorec 16 3,3-diethyl-4,4-diaminodicyklohexylmethan

1.4.1.4 Aromatické aminy

Aromatické aminy jsou považovány za nejlepší tvrdidla na bázi aminů. Zvyšují teplotní a chemickou odolnost, prodlužují dobu zpracovatelnosti, poskytují lepší elektroizolační vlastnosti a dodávají lepší odolnost vůči chemikáliím. Nevýhodou je toxicita některých z nich, neboť jejich struktura se podobá karcinogennímu anilinu. K jejich vytvrzení je také zapotřebí zvýšená teplota.

Mezi zástupce tvrdidel na bázi aromatických aminů patří m-fenyldiamin, označovaný jako MPDA (Vzorec 17), dále 4,4-methyldianilin, označovaný jako MDA (Vzorec 18) a 4,4-diaminodifenyl sulfon, označovaný jako DADS (Vzorec 19). [16]



1.4.1.5 Polyamidy

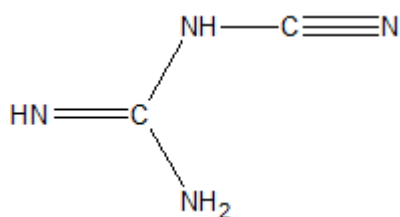
Tvrdidla na bázi polyamidů jsou produkty kondenzace dimerizovaných mastných kyselin s polyaminy. Tyto tvrdidla dodávají skvělou odolnost vůči vodě, dobrou flexibilitu, adhezi. Avšak nemají příliš dobrou odolnost vůči alkáliím. Speciální, polyamidy vytvrzení pryskyřice, mají schopnost odvádět vodu z povrchu substrátu, a proto se používají k aplikacím pod vodou. [19]

1.4.1.6 Amidoaminy

Amidoaminy jsou deriváty jednofunkčních kyselin (například kyseliny ricinolejové) a alifatických polyaminů. Jejich reaktivita s epoxidy je podobná, jako je tomu u polyamidů, ale jejich uspořádání poskytuje oproti polyamidům různé výhody; nižší viskozitu, výhodnější míscí poměry, lepší flexibilitu, lepší odolnost vůči vlhkosti než alifatické aminy. [20]

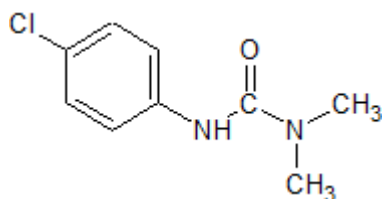
1.4.1.7 Dikyandiamid

Dikyandiamid (Vzorec 20) je jedno z prvních tvrdidel, které našlo komerční využití, a je využíváno dodnes. Dikyandiamid není přímo rozpustný v epoxidových pryskyřicích. Rozpouští se až za vyšších teplot (nad 150 °C). Chová se tedy jako latentní tvrdidlo, které umožňuje vytváření jednosložkových lepidel, které se vyznačují dlouhou dobou životnosti (více než půl roku) [20]. Po jeho rozpuštění reaguje velmi rychle a velmi exotermně, vytvrzování probíhá při teplotách od 150 do 180 °C. Komplikace při použití tohoto tvrdidla způsobuje poměr lepidlo:tvrdidlo, neboť dikyandiamid je katalytické tvrdidlo, u něhož není tak snadné vypočítat správný poměr. Jedna molekula dikyandiamidu ekvivalentně obsahuje 4,5 aktivních vodíků. [21]

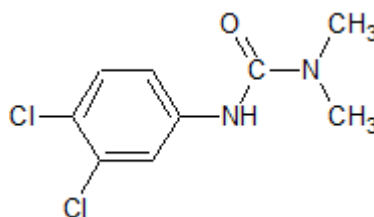


Vzorec 20 Dikyandiamid

Vytvrzování se urychluje přidávkem terciálních aminů, a to hlavně *p*-chlorfenyldimethylmočoviny (Vzorec 21), nebo 3,4-dichlorfenyldimethylmočoviny (Vzorec 22). [4]



Vzorec 21 *p*-chlorfenyldimethylmočovina



Vzorec 22 3,4-dichlorfenyldimethylmočovina

1.4.2 Tvrdidla na bázi kyselin

Mezi tvrdidla na bázi kyselin patří hlavně Lewisovy kyseliny, fenoly, organické kyseliny, anhydridy a thioly.

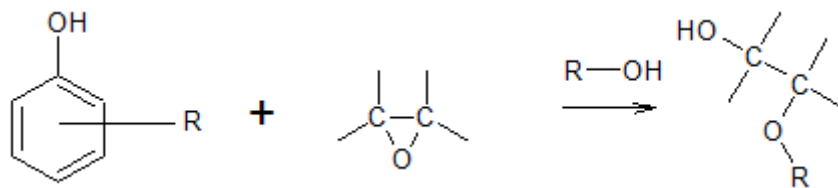
1.4.2.1 Lewisovy kyseliny

Lewisovy kyseliny obsahují prázdný vnější orbital a k reakci tedy vyhledávají místa s vysokou elektronovou hustotou. Fluorid boritý BF_3 , velmi korozivní plyn, snadno reaguje s epoxidovými pryskyřicemi, během několika minut dochází ke gelaci. Vytváření komplexů fluoridu boritého s aminy zlepšuje proces vytvrzování. Vzhledem k potřebě zvýšených teplot při vytvrzování může být dosaženo rozumných dob zpracovatelnosti. Volba aminu má efekt na další vlastnosti, například na rozpustnost v epoxidové pryskyřici, nebo na odolnost vůči vlhkosti. Velmi často používaným tvrdidlem je ethylenamin trifluoridu boritého. Mechanismus reakce předpokládá termální disociaci aminového komplexu s fluoridem boritým, při které dochází k vytvoření protonu, který reaguje s epoxidovými skupinami a zahajuje proces vytvrzování. [18]

1.4.2.2 Fenoly

Ačkoliv fenoly s epoxidovými pryskyřicemi reagují, samostatně se jako tvrdidla používají málokdy. Mnohem větší využití nacházejí jako akcelerátory pro ostatní tvrdidla.

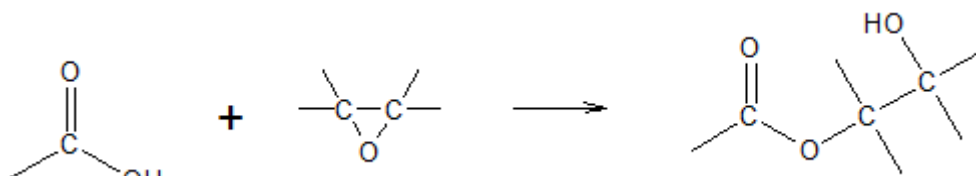
Fenoly způsobují éterifikaci epoxidových skupin (Vzorec 23). Používanými fenoly jsou fenol-formaldehydové resoly, novolaky a substituované fenoly. [16]



Vzorec 23 Éterifikace epoxidové skupiny

1.4.2.3 Organické kyseliny

Stejně jako v případě fenolů, organické kyseliny jsou jako samostatná tvrdidla používané zřídka. Způsobují esterifikaci epoxidové skupiny (Vzorec 24).



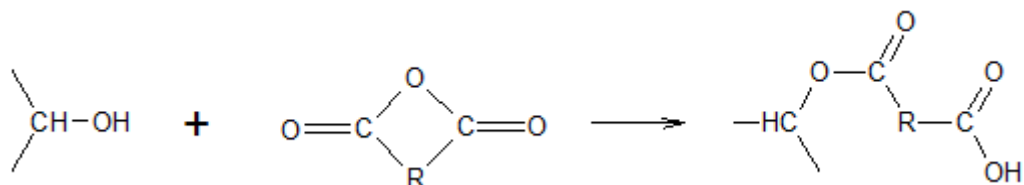
Vzorec 24 Esterifikace epoxidové skupiny

U vzniklého hydroxyly může docházet k éterifikaci, obdobně jako je tomu u fenolů (Vzorec 23). Jak esterifikace, tak éterifikace jsou silně závislé na teplotě. Při vysokých teplotách dochází k esterifikaci, při nižších teplotách naopak k éterifikaci. Sterické uspořádání, jako například pozice oxiranového kruhu, mají také vliv na průběh reakcí. Terciální aminy mají tendenci usnadňovat esterifikaci. Použité organické kyseliny se stejně jako fenoly chovají jako akcelerátory. Nejčastěji používanými kyselinami jsou dimerizované a trimerizované mastné kyseliny, kyselina ftalová, kyselina šťavelová nebo kyselina maleinová. [22]

1.4.2.4 Anhydridy

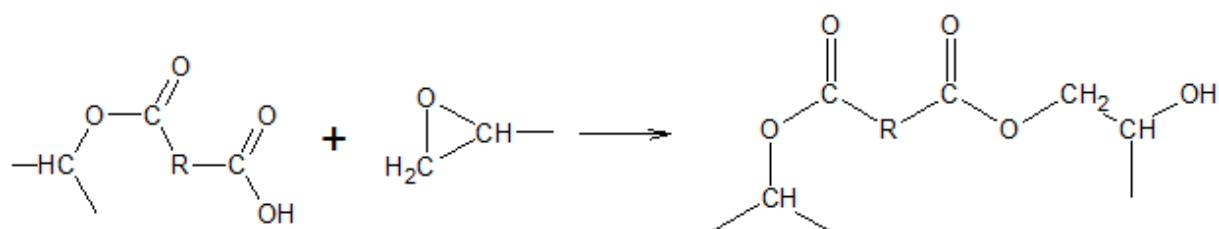
Cyklické anhydridy jsou další významnou skupinou tvrdidel pro epoxidové pryskyřice. Při jejich reakci dochází k otevření anhydridového kruhu přítomností aktivních vodíků. Velké uplatnění nacházejí v elektrotechnickém průmyslu v izolačních aplikacích. Kapalné anhydridy se s epoxidovými pryskyřicemi snadno mísí. Směsi mají nízkou viskozitu, dlouhou dobu zpracovatelnosti a jsou málo exotermní. Poskytují lepší teplotní odolnost než například alifatické aminy, avšak ne tak dobrou, jako aminy aromatické. Vyžadují vytvrzování za zvýšené teploty. Společně s anhydridy se často používají akcelerátory, například fenoly nebo fluorid boritý. Jejich vytvrzování také trvá delší dobu, obvykle okolo 24 hodin. [13][23]

Reakční schéma anhydridů s epoxidy je složité, lze ho popsat třemi hlavními reakcemi. Při první reakci dochází k otevření anhydridového kruhu pomocí alkoholického hydroxyly, jenž pochází z epoxidové pryskyřice. Zde vzniká monoester (Vzorec 25).



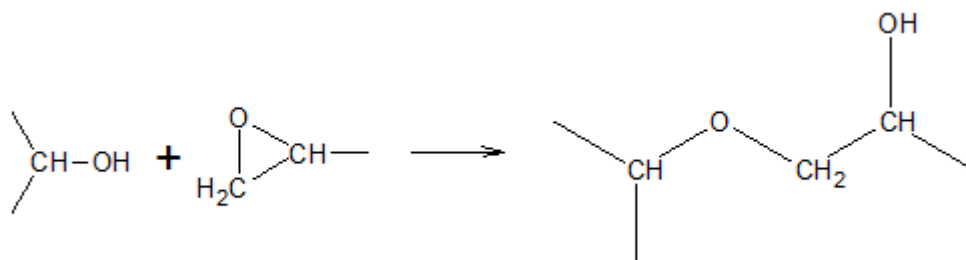
Vzorec 25 Otevření anhydridového kruhu

Takto vzniklá karboxylová skupina dále reaguje s epoxidovou skupinou – vzniká diester a nová hydroxylová skupina (Vzorec 26).



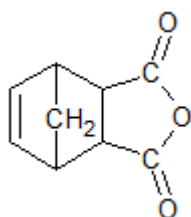
Vzorec 26 Vznik diesteru

V poslední reakci dochází ke kyselé katalyzované polymeraci epoxidových skupin za vzniku etherových vazeb. Zároveň s těmito reakcemi mohou v menší míře reagovat i hydroxylové skupiny se skupinami epoxidovými (Vzorec 27).



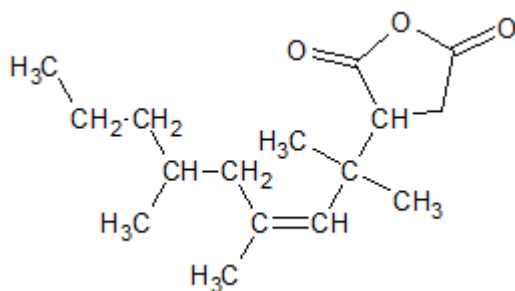
Vzorec 27 Reakce hydroxylových skupin se skupinami epoxidovými

Používají se anhydridy jak kapalné, tak pevné. Mezi používané pevné anhydridy patří ftalanhydrid nebo anhydrid kyseliny bicyklo[2,2,1]-hept-5-en-2,3-dikarboxylové (Nanic anhydrid) (Vzorec 28).



Vzorec 28 Nanic anhydrid

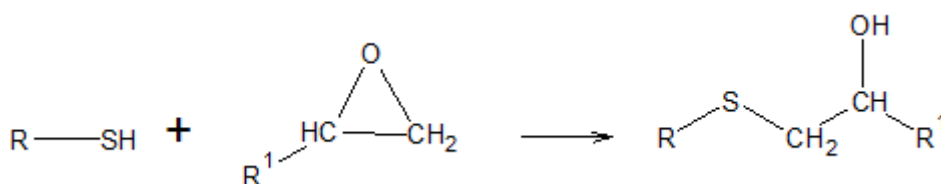
Z kapalných anhydridů se používá například anhydrid kyseliny dodecenylijantarové (Vzorec 29). [4]



Vzorec 29 Anhydrid kyseliny dodecenylijantarové

1.4.2.5 Thioly

K vytvrzování a modifikaci epoxidových pryskyřic lze také využít kapalně polysulfidy. Ty mají na svých koncích skupiny -SH, které jsou schopné vytvářet gel, ale obecně nejsou příliš schopné samostatně dokončit vytvrzování (Vzorec 30). Proto se často přidávají k jiným tvrdidlům za účelem modifikace. Mají dopad na odolnost vůči nárazu a houževnatost, zvyšují flexibilitu a snižují relativní smrštění. Nejčastěji používané jsou oligomerní polysulfidy s koncovými thio-lovými skupinami. [16]



Vzorec 30 Reakce skupiny -SH s epoxidovou skupinou

1.5 Aplikace epoxidových pryskyřic

1.5.1 Epoxidová lepidla

Nejčastějším typem epoxidových lepidel jsou lepidla dvousložková. Tento typ lepidel se skládá z reaktivní epoxidové pryskyřice a tvrdidla, které způsobuje polymeraci a následné vytvrzení kapalně epoxidové pryskyřice. Tvrdidlo se dodává buďto samostatně, oddělené od pryskyřice, nebo může být použito latentního tvrdidla, které je ve směsi s pryskyřicí v jiné formě, ze které se poté například zahřátím uvolní tvrdidlo, které zahájí vytvrzování. Příkladem latentního tvrdidla je dikyandiamid (Kapitola 1.4.1.7) Na trhu je k dostání velké množství lepidel s různými modifikacemi pro určité aplikace. Epoxidová lepidla jsou k dostání jako bezrozpouštědlová nebo v kombinaci s rozpouštědlem. Typ s rozpouštědlem nabídne lepší zpracovatelnost, za

cenu nutnosti následného odpaření rozpouštědla. Lepené spoje s použitím epoxidových lepidel jsou rezistentní vůči chemikáliím.

U mnoha epoxidových lepidel je možné vytvrzování pouze za zvýšených teplot, což usnadňuje jejich aplikaci, neboť pryskyřice se může s tvrdidlem smísit již za pokojové teploty, aniž by byla zahájena polymerace a vytvrzování. Ta nastane až po následném zahřátí. Nejdůležitějšími parametry pro vytvrzování jsou teplota a čas; v případě nutnosti ušetřit čas je nutné pracovat s vyššími vytvrzovacími teplotami. [23]

Technologicky se vytvrzování za vyšších teplot provádí například v sušárnách, pokud jsou lepené objekty příliš velké, a není možné jejich vytvrzování v sušárnách, musí se tedy volit alternativní metody. V praxi se používají infračervené radiátory nebo indukční výhřev.

V případě jednosložkových epoxidových lepidel se používá jiných metod vytvrzování. Na trhu lze nalézt lepidla, jenž se vytvrzují pomocí světelného záření. Tato lepidla v sobě obsahují fotoiniciátory, které jsou schopné absorbovat světelnou energii a disociovat za vzniku radikálů. Tyto radikály následně zahajují polymeraci. Fotoiniciátor se tedy chová jako chemický solární článek, přeměňující energii světelného záření na energii chemickou. Tyto systémy se nejčastěji používají pro vytvrzování UV zářením, avšak v poslední době vznikají i systémy pro použití při viditelném záření. Výhoda jednosložkových lepidel je zřejmá, při použití není třeba pospíchat a mít obavy z toho, že bude zahájeno vytvrzování. Po vystavení zdroji záření následně dojde k vytvrzení za dobu kratší než jedna minuta. [24]

1.5.1.1 Epoxidová lepidla v automobilovém a leteckém průmyslu

Pro použití v automobilovém průmyslu byly vyvinuty speciální lepidla, která umožňují lepení v mastných prostředích, aniž by bylo nutné čištění povrchu. Tato lepidla se používají pro zvýšení celkové tuhosti, pro redukci hluku, způsobeného vibracemi.

Tato lepidla jsou většinou vytvrzována teplotně, a to společně s lakem. [25]

Jako příklady lepidel, používaných v automobilovém průmyslu, lze uvést lepidla americké společnosti Dow, a to Betamate 1496V a 1040 (Obrázek 1).

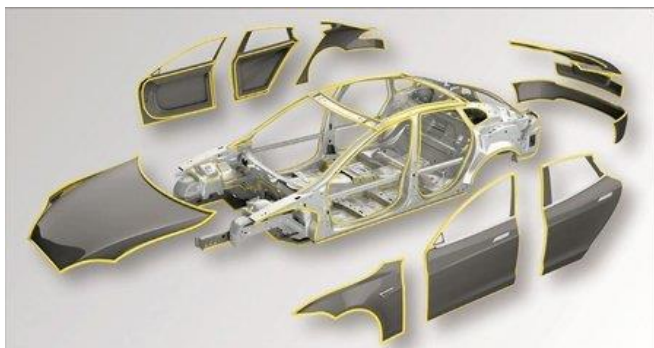


Obrázek 1 Lepidla Betamate 1496V a 1040

V leteckém průmyslu jsou epoxidová lepidla nejpoužívanějšími adhezivy, opomineme-li polyesterové pryskyřice, používané jako součást kompozitů. [26]

Lepení má oproti jiným postupům řadu výhod. Mimo vysokou pevnost je to i těsnost lepených spojů, antikoroziční odolnost, možnost spojovat rozdílné i hybridní substráty. Lepené spoje nabývají dobrých izolačních, tepelných, vibračních, elektrických a dalších vlastností. Nevýhodou lepení je především vysoká citlivost na technologické podmínky v průběhu lepení. Adheze může být výrazně zhoršena vyšší přítomností mastnoty a jiných nečistot. K povrchové úpravě se často používají tzv. primery, což jsou přípravky, které po nanesení napomáhají adhezii lepidla k materiálu. Tyto přípravky mají výhodu ve svojí velmi rychlé aplikaci, což je pro automobilový průmysl stěžejní.

Aplikace lepidel při lepené karoserii (Obrázek 2) probíhá pomocí tlakových trysek (Obrázek 3). Lepidlo je nanášeno na povrch materiálu a následně dochází k robotické montáži slepu. V současnosti je též používána aplikace pomocí rotační trysky, kdy je housenka lepidla



Obrázek 2 Aplikace epoxidových pryskyřic v konstrukci karoserie [27]



Obrázek 3 Aplikace epoxidové pryskyřice [27]

nanášena jako šroubovice. Využívá se zde dvou principů; za pomoci stlačeného vzduchu, nebo za použití elektrostatického pole. [27]

Valnou většinu lepidel, používaných v automobilovém průmyslu, tvoří lepidla jednosložková. Aktivace tvrdidla probíhá za zvýšení teploty během tzv. kataforetického lakování a jeho vypalování. Dvousložková lepidla se při výrobě karoserie používají zřídka.

V automobilovém průmyslu, a i v jiných průmyslových odvětvích se hojně využívají termoplasty, a to hlavně polyethylen a polypropylen. Jejich velkou nevýhodou je obtížná lepitelnost. Často se používá i jiných metod než lepení, například svařování. Hlavním faktorem při lepení těchto termoplastů je co možná nejlepší očištění lepeného povrchu. [28]

1.5.1.2 Příklady epoxidových lepidel

Epoxidová lepidla nacházejí široká uplatnění v průmyslových odvětvích. Existuje velké množství jejich typů, a to jak pro použití v průmyslu, tak pro použití v domácnostech. Některé jejich příklady jsou uvedeny na obrázcích 4–6.



Obrázek 4 Bison Epoxy Universal



Obrázek 5 Ceys Epoxy Rapido a Extrafuerte



Obrázek 6 Alteco 3 – Ton Epoxy Adhesive 30 min

Tato epoxidová lepidla jsou pro svoji univerzálnost vhodná pro lepení různých typů materiálů, od dřeva, přes kovy až po sklo. Jsou tedy vhodná pro použití v domácnostech. [29]

1.5.2 Epoxidové pryskyřice v elektrotechnickém průmyslu

Epoxidové pryskyřice mají své výrazné uplatnění v elektrotechnickém průmyslu, kde se používají k zalévání a zapouzdření. Oblíbené jsou zde díky svým vynikajícím elektrickým vlastnostem, a také díky svým schopnostem poskytovat ochranu vůči chemikáliím a teplotní rezistenci. Elektronické komponenty jsou díky jejich využití chráněny vůči prachu, vlhkosti i zkratům. Mají lepší tepelnou vodivost na vzduchu a jsou schopny ze součástek odvádět teplo mnohem efektivněji, a tím prodlužovat jejich životnost (Obrázky 7 a 8).

Jako příklad těchto pryskyřic lze uvést upravenou tepelně vodivou zalévací hmotu ER4001 od společnosti Eletrolube.



Obrázek 7 UR5638 – pryskyřice pro čirou, transparentní povrchovou úpravu [30]



Obrázek 8 Zapouzdření elektronické součástky [30]

Jejich schopnosti odvádět teplo se využívá hlavně u LED jednotek, kde je odvod tepla velmi důležitý a napomáhají prodloužení jejich životnosti. [30]

1.5.3 Epoxidové nátěry

Epoxidové nátěry jsou speciální disperze, skládající se z pryskyřice a vhodného tenzidu. Nacházejí velké uplatnění především v elektrotechnickém průmyslu. [31]

Kvůli jejich těsnící schopnosti, která je lepší, než je tomu u anorganických zinkových nátěrů a jejich kompatibilitě se složkami, které se používají jako povrch nátěru, epoxidové pryskyřice nacházejí uplatnění jako prostřední složka třísložkového ochranného nátěru. Použití jednosložkového ochranného nátěru není příliš obvyklé, neboť použitím více složek lze využít dobrých vlastností jednotlivých komponent. Nejčastěji se využívá adheze první složky a odolnosti vůči okolním podmínkám složky na povrchu nátěru. Příkladem třísložkového nátěru je kombinace anorganický zinkový nátěr / epoxid / polyurethan. Tento systém získává vlastnosti všech tří složek; antikorozií odolnost anorganického zinku, permeační rezistenci epoxidu a barvu a lesk polyurethanu. [32]

Epoxidové nátěry ve formě prášku se vyrábějí tavením homogenních disperzí pevných pryskyřic, tvrdidel, pigmentů, plnidel a dalších aditiv. Disperze je poté následným ochlazením převedena do pevné fáze. Výsledný prášek se poté nanáší elektrostatičticky a pomocí tepla je převeden na reaktoplast, který vytváří na povrchu materiálu film. Tento proces umožňuje téměř 100% využití prášku a při jeho provádění se uvolňuje velmi malé množství těkavých organických látek. [33]

Epoxidové ochranné nátěry si získaly své postavení díky výborné odolnosti vůči propouštění vody, rezistenci vůči přenosu iontů, skvělé adhezi a odolnosti vůči katodické korozi. [34]

Epoxidové nátěry též v poslední době našly využití v potravinářství. Panují zde obavy o možnosti uvolňování nízkomolekulárních látek, avšak aktuální konsenzus označuje tyto nátěry jako bezpečné pro použití v potravinářství. [35]

Jako příklad epoxidového ochranného nátěru lze uvést produkty společnosti INSL-X Products Corporation FK-1310 Freezerkote (Obrázek 9) [36][37], IG-4000 Epoxy Pool Paint (Obrázek 10) [38], EG-XXX Garage Guard (Obrázek 11) [39] nebo HTF-XXX Hot Trax (Obrázek 12). [40]



Obrázek 9 FK-1310 Freezerkote [37]



Obrázek 10 IG-4000 Epoxy Pool Paint [38]



Obrázek 11 EG-XXX Garage Guard [39]



Obrázek 12 HTF-XXX Hot Trax [40]

1.5.4 Epoxidové tmely

Epoxidové tmely se používají při dokončovacích pracích, k utěsnění malých trhlin, k opravě skořepin, škrábanců a vyrovnání povrchu. Epoxidové tmely se používají hlavně jako dvousložkové. Epoxidová pryskyřice zde většinou obsahuje plniva, a to ve formě skleněných vláken nebo kovových hoblin. [41]

Při míchání směsi se vždy postupuje dle pokynů výrobce, stejně jako u epoxidových lepidel je třeba dbát na důkladné promíchání kompozice, avšak při samotné aplikaci není oproti epoxidovým lepidlům potřeba příliš spěchat, neboť k polymeraci dochází po dobu zhruba 8 hodin.

Epoxidové tmely jsou rozšířeny v moderních konstrukcích díky jejich pozitivním vlastnostem, mezi které patří hlavně nepřítomnost zápachu, odolnost vůči vlhkosti, pevnost povlaku, minimální hodnoty smrštění, odolnost vůči agresivním kapalinám, snadná úprava (např. broušením) a jejich trvanlivost. Jednou z dalších výhod epoxidového tmelu je kvalita jeho aplikace, která umožňuje další povrchové úpravy bez přídavného základního nátěru.

Při výběru epoxidového tmelu je nutné dbát na jeho značení, které určuje vlastnosti kompozice. Jako příklady lze uvést EP-0010 a EP-0020.

Tmel označení EP-0010 (Obrázek 13) se používá pro vyrovnávání povrchu výrobků. Prodává se ve formě husté pasty. Tento tmel je vhodný pro použití uvnitř i venku (Obrázek 14). Kompozice se aplikuje přímo na povrch výrobku bez předchozího zahřívání. Doba polymerace je za standardních podmínek zhruba jeden den, při zvýšené teplotě na 60–70 °C asi 7 hodin.

Epoxidový nátěr EP-0010 při úplném vyschnutí vytváří hladkou vrstvu červenohnědé barvy. [42]



Obrázek 13 Epoxidový tmel EP-0010 [42]



Obrázek 14 Aplikace epoxidového tmele [42]

Tmel EP-0020 (Obrázek 15) se využívá hlavně jako rolovací vrstva a je nevhodný pro nanášení tlusté vrstvy za účelem odstranění markantních vad. Jeho hlavním účelem je dokončit povrchy různými strukturami (Obrázek 16).

Aplikace epoxidových tmelů je velmi rozmanitá a zasahuje do všech sfér lidské činnosti. [42]



Obrázek 15 Tmel EP-0020 [42]



Obrázek 16 Aplikace tmele EP-0020 [42]

1.5.5 Ostatní aplikace epoxidových pryskyřic

Mezi další, speciální aplikace epoxidových pryskyřic, patří například jejich použití při výrobě implantabilních kardiostimulátorů a urostimulátorů. U této aplikace je při výrobním procesu nutné odstranit veškeré složky s dráždivými účinky na lidský organismus. Pro zalévání kardiostimulátorů se obecně využívají nízkomolekulární pryskyřice dianového typu, které se vytvrzují pomocí alifatických nebo cykloalifatických aminů. Tyto pryskyřice jsou modifikované kapalnými glycidyl ethery, aby se dosáhlo snížení viskozity.

Zajímavou aplikací epoxidových pryskyřic je také výroba brýlových středů a straníc. Výhodou jsou nízké ztráty materiálu oproti výrobě z derivátů celulosy, kde ztráty činí až 2/3 použité hmoty.

Epoxidové pryskyřice se také používají pro stabilizaci a zároveň změkčování polyvinylchloridu a jiných makromolekulárních látek s obsahem chloru.

Atraktivní je též použití epoxidů pro restaurátorské práce. Pryskyřice s velkým obsahem plniva lze použít pro vytvarování poničených částí soch. [1]

2 Experimentální část

2.1 Použité suroviny

2.1.1 Použitá lepidla

V experimentální části bylo použito celkem šest epoxidových lepidel, z toho pět průmyslových pryskyřic a jedno lepidlo, určené pro použití v domácnostech (Bison epoxy universal).

2.1.1.1 Bison epoxy universal

Bison epoxy universal (Obrázek 17) je dvousložkové epoxidové lepidlo k lepení kovu, dřeva, kameniny, porcelánu, kamene, betonu a některých umělých hmot. Doba zpracovatelnosti je cca 90 minut (Tabulka 1).

Tabulka 1 Bison epoxy universal – vlastnosti

Výrobce	Bison International (Velká Británie)
Teplotní použitelnost	-20–100 °C
Maximální zatížení	170 kg/cm ²



Obrázek 17 Lepidlo Bison epoxy universal

2.1.1.2 CHS-EPOXY 324

CHS-EPOXY 324 je speciální bezftalátový epoxidový systém. Jedná se o nízkomolekulární epoxidovou pryskyřici, modifikovanou změkčovadlem, určenou pro zpracování při normální teplotě, tvrzenou polyaminy. Používá se k přípravě lepicích kompozic pro lepení kovů, skla,

keramiky, porcelánu, dřeva, eternitu, výrobků z močovinoformaldehydových pryskyřic a jiných materiálů (Tabulka 2).

K vytvrzení bylo použito dodávané tvrdidlo TELALIT 410, což je tvrdidlo na bázi polyaminů. (Tabulka 3). [43]

Tabulka 2 CHS-EPOXY 324 – vlastnosti

Výrobce	Spolchemie, a.s. (Ústí nad Labem)
Viskozita (25 °C)	20–60 Pa.s
Mísicí poměr s tvrdidlem	100:11
Doba zpracovatelnosti	20 min

Tabulka 3 TELALIT 410 – vlastnosti

Výrobce	Spolchemie, a.s. (Ústí nad Labem)
Viskozita (23 °C)	0,5–1,2 Pa.s
Aminové číslo	850–1150 mg KOH/g
Vodíkový ekvivalent	min. 34 g/mol

2.1.1.3 CHS-EPODUR 520-2608

CHS-EPODUR 520-2608 je hybridní epoxidové dvousložkové strukturální lepidlo s vysokou tažností a současně s vynikající pevností v odlupu a ve smyku. Používá se ke strukturálním lepení široké škály substrátů. Kromě kovů, kovových konstrukcí, dřeva, keramiky je vhodný pro lepení polymerních a kompozitních materiálů, jako například skleněnými vlákny vyztužené polyestery. Pomocí tohoto systému lze také lepit některé obtížně lepitelné termoplastické materiály. Vlastnosti tohoto epoxidového systému jsou uvedeny v tabulkách 4 a 5. [44]

Tabulka 4 CHS-EPODUR 520-2608 – vlastnosti

Výrobce	Spolchemie, a.s. (Ústí nad Labem)
Viskozita	24–28 Pa.s
Mísicí poměr s tvrdidlem	5:7
Doba zpracovatelnosti	15–20 min

Tabulka 5 Vlastnosti tvrdidla epoxidového systému CHS-EPODUR 520-2608

Výrobce	Spolchemie, a.s. (Ústí nad Labem)
Viskozita	20–25 Pa.s
Aminové číslo	165 ± 15 mg KOH/g
Aminovodíkový ekvivalent	255 g/mol

2.1.1.4 Veropal EP-590M-230

Veropal EP-590M-230 je dvousložkový epoxidový adhezni systém na bázi nízkomolekulárních pryskyřic, epoxidových reaktivních ředidel a tvrdidel na bázi alifatických aminů, bez obsahu plniv a organických rozpouštědel. Vykazuje vysokou stabilitu proti karbonataci, snadnou zpracovatelnost, nízké procentní smrštění a po vytvrzení si zachovává transparentnost, dobrou adhezi ke široké škále materiálů, dobré elektroizolační i mechanické vlastnosti. Je vhodný pro lepení a zalévání skleněných substrátů a řady dalších materiálů včetně kovů, kompozitních materiálů na bázi reaktoplastů atd. (Tabulka 6).

Lepidlo Veropal EP-590M-230 se vytvrzuje tvrdidlem na aminové bázi (Tabulka 7). [45]

Tabulka 6 Veropal EP-590M-230 – vlastnosti

Výrobce	Synpo, a.s. (Pardubice)
Viskozita	3,5–8 Pa.s
Mísicí poměr s tvrdidlem	100:37
Doba provozní použitelnosti	více než 7 hod

Tabulka 7 Vlastnosti tvrdidla lepidla Veropal EP-590M-230

Výrobce	Synpo, a.s. (Pardubice)
Viskozita	8–11 mPa.s
Aminové číslo	460 mg KOH/g

2.1.1.5 Veropal 14

Veropal 14 je dvousložkové epoxidové lepidlo, vytvrzující za pokojové teploty. Systém má charakter tixotropní pasty a po vytvrzení vykazuje vysokou míru pevnosti a vysokou chemickou

odolnost. Používá se pro lepení kovů, elektronických součástek a dalších substrátů. Systém je teplotně odolný do 120 °C (Tabulka 8). [46]

Tabulka 8 Veropal 14 – vlastnosti

Výrobce	Synpo, a.s. (Pardubice)
Viskozita	1,6 Pa.s
Mísicí poměr s tvrdidlem	100:50
Doba provozní použitelnosti	60 min

2.1.1.6 Veropal 15

Veropal 15 je hybridní epoxidové dvousložkové strukturální lepidlo s vysokou tažností a vynikající pevností v odlupu a ve smyku. Používá se ke strukturálnímu lepení velkého množství materiálů. Kromě kovů, keramiky je vhodný pro lepení polymerních kompozitních materiálů (Tabulka 9). [47]

Tabulka 9 Veropal 15 – vlastnosti

Výrobce	Synpo, a.s. (Pardubice)
Viskozita	1,5 Pa.s
Mísicí poměr s tvrdidlem	100:95
Doba provozní použitelnosti	25–30 min

2.1.2 Použité chemikálie

K povrchové úpravě byly použity následující chemikálie:

- Aceton ($M = 58,08 \text{ g/mol}$) pro odmaštění hliníkových adherendů
- Ethanol ($M = 46,07 \text{ g/mol}$) pro odmaštění polykarbonátových, dřevotřískových adherendů a adherendů z PVC
- Chloroform ($M = 199,38 \text{ g/mol}$) pro odmaštění ocelových adherendů

2.1.3 Použité adherendy

Pro vytváření lepených spojů byly použity následující typy adherendů:

- Uhlíkatá ocel třídy 11

- Hliník
- Polykarbonát – Makrolon čirý (dodavatel Plastpartner, s.r.o. Sezemice)
- PVC-U extrudovaný ve formě desky (dodavatel Plastpartner, s.r.o. Sezemice)
- Dřevotříska
- Sololit

2.2 Příprava vzorků

2.2.1 Příprava vzorků pro měření pevnosti ve smyku

Před samotným lepením bylo nutné provést povrchovou úpravu adherendů. Ve zvoleném postupu jsme vycházeli z normy ČSN EN 1465, avšak snažili jsme se co nejvíce přiblížit tomu, jak se povrchová úprava provádí v praxi. Povrchová úprava tímto normovaným způsobem trvá okolo 4 hodin a v praxi je vzhledem k této době a technologické náročnosti nepoužitelná. Proto jsme z tohoto postupu převzali dva kroky, a to odmaštění povrchu a jeho mechanické zdrsňení.

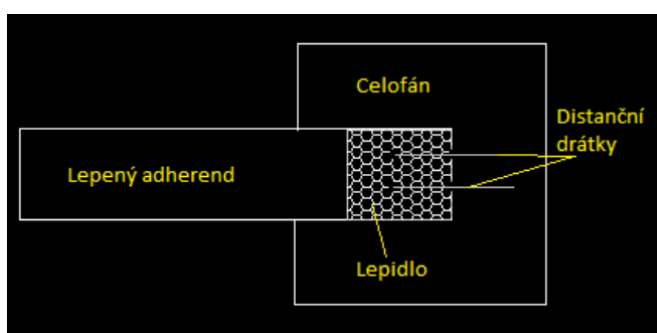
K odmaštění ocelových adherendů bylo použito chloroformu, k hliníkovým acetonu a k ostatním ethanolu. Po tomto odmaštění následovalo mechanické zdrsňení povrchu elektrickou bruskou.

Upravený adherend o rozměrech 110×25×1,5 mm byl vložen do lepicí formy (Obrázek 18) a na jeho očištěnou plochu bylo nanášeno takové množství lepidla, aby po přiložení druhého adherendu byl zajištěn fakt, že lepidlo bude po celé ploše styčných ploch. Na lepidlo byly vloženy dva distanční drátky o průměru 0,12 mm, které zajišťovaly konstantní tloušťku lepidla. Na druhou stranu lepicí formy byla vložena distanční podložka o stejné tloušťce, jako byla tloušťka adherendu, aby se lepené adherendy nacházely ve stejné rovině a nedocházelo k lámání spoje. Jednotlivé lepené spoje byly od sebe odděleny celofánem, aby nedocházelo k jejich vzájemnému slepení. Adherendy se poté v lepicí formě zatížily závažím o hmotnosti 1 kg a ponechaly se po dobu 24 hodin, aby došlo k dotvrzení lepidla. Schéma lepení je znázorněno na obrázcích 19 a 20. Pro každé lepidlo a každý typ adherendu bylo připraveno 10 lepených spojů.

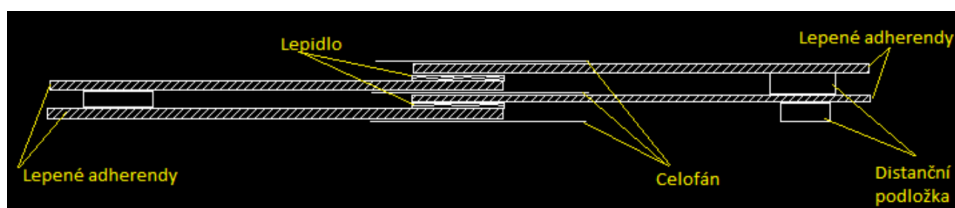
Po vyjmutí z lepicí formy byly adherendy ponechány k dotvrzení po dobu 30 dní. Poté byly odstraněny přetoky lepidla, který by mohly zkreslovat výsledky měření. Záměrně nebylo prováděno dotvrzování za zvýšené teploty z důvodu přiblížení se postupům při aplikacích v praxi a v domácnostech.



Obrázek 18 Lepicí forma



Obrázek 19 Schéma lepení 1 [48]



Obrázek 20 Schéma lepení 2 [48]

2.2.2 Příprava vzorků pro měření TMA a DMA

Pro měření TMA a DMA byly z lepidel do silikonové formy odlity tělíška, ze kterých byly pro měření TMA vytvořeny čtverečky o rozměrech zhruba $5 \times 5 \times 2$ mm a pro měření DMA hranoly o rozměrech zhruba $30 \times 5 \times 2$ mm.

2.3 Metody měření

2.3.1 Měření pevnosti ve smyku

Měření pevnosti ve smyku se provádělo na trhacím zařízení MTS – 4/M (Obrázek 21) na vzorcích lepených adhezivů. Tyto vzorky byly upevněny do mechanických čelistí trhacího stroje (Obrázek 22). Na adhezivy byly nalepeny distanční podložky, aby se předcházelo lámání

spoje. Po přerušení lepeného spoje došlo k vyhodnocení, jehož výsledkem byly mez pevnosti ve smyku (N, MPa), modul pružnosti (MPa) a tažnost (%). Upínací délka (počáteční vzdálenost) byla 112,5 mm, rychlost posunu čelistí byla 1 mm/min.



Obrázek 21 Trhací zařízení MTS-4/M



Obrázek 22 Čelisti trhacího zařízení

2.3.2 Měření TMA

Metoda TMA (termomechanická analýza) je založena na měření změn výšky studovaného materiálu v závislosti na teplotě, čase a vložené síle. Touto metodou lze stanovit teplotu skelného přechodu T_g , teplotu tání T_m , koeficient teplotní roztažnosti (α) v daném teplotním intervalu i jeho průběh v závislosti na teplotě, bod měknutí a tání daného materiálu aj.

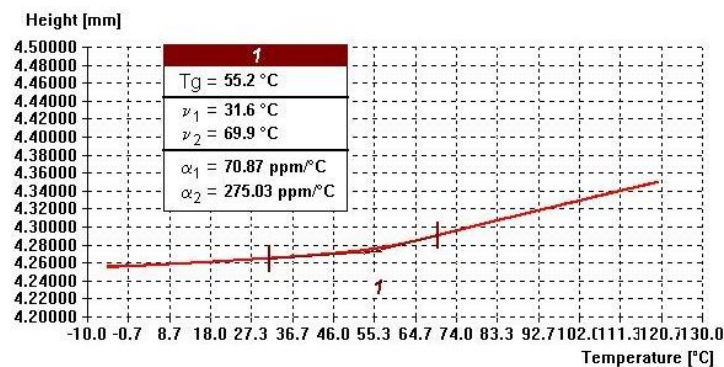
Zkušební vzorky byly proměřeny za daného teplotního režimu. Měření bylo provedeno na zařízení TMA CX04R firmy R.M.I (Obrázek 23). Na vzorek bylo působeno silou 50 mN. Stanovení teploty skelného přechodu T_g bylo provedeno z grafické závislosti výšky vzorku na teplotě (Obrázek 24).

- 1. krok: Dosažení teploty 120 °C rychlostí 3 °C/min
- 2. krok: Ochlazení na teplotu 0 °C rychlostí 3 °C/min
- 3. krok: Dosažení teploty 120 °C rychlostí 3 °C/min
- 4. krok: Ochlazení na teplotu 25 °C rychlostí 3 °C/min

Odečtení teploty se provedlo ze třetího kroku.



Obrázek 23 TMA CX04R



Obrázek 24 Příklad vyhodnocení TMA (lepídlo Veropal EP-590M-230)

2.3.3 Měření DMA

Princip metody DMA (dynamická termomechanická analýza) spočívá v mechanickém namáhání vzorku definovanou silou (resp. napětím) a měřením jeho deformační odezvy za různých podmínek (např. s měnící se teplotou). Pokud má mechanické namáhání sinusový průběh, jedná se o klasickou dynamickou analýzu. Vyhodnocením získaných průběhů napětí a deformace jsou získány závislosti modulu pružnosti a ztrátového úhlu na teplotě a dále i na čase, frekvenci působící síly, velikosti deformace aj. Získané průběhy slouží k určení charakteristických vlastností materiálu, jako např. teploty skelného přechodu T_g , ztrát v materiálu (jeho tlumících schopností), měření tečení metodou creepu, stupně krystalizace, míry orientace a určení gel pointu.

Jako měřicí mód bylo v tomto případě použito uspořádání jednoduchého vetknutého nosníku (single cantilever) (Obrázek 25). Měření bylo provedeno na zařízení DMA DX04T firmy R.M.I (Obrázek 26). Zkušební vzorky byly proměřeny za daných podmínek. Stanovení teplot T_1 , T_2 blízkých teplotě T_g bylo provedeno z grafické závislosti reálné a imaginární složky modulu pružnosti na teplotě: teplota T_1 [°C] jako tangenta ze závislosti reálné složky modulu pružnosti, teplota T_2 [°C] jako maximum ze závislosti imaginární složky modulu pružnosti (Obrázek 27). Podmínky měření:

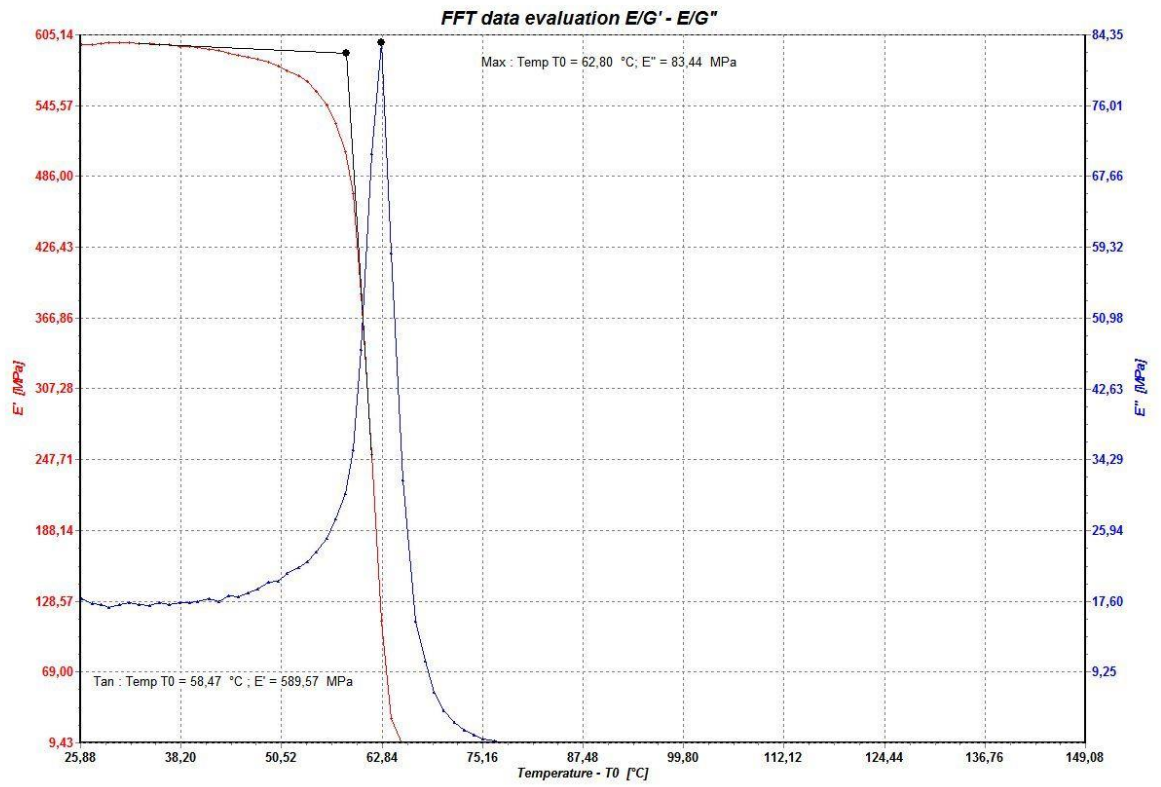
- Měřicí mód: jednoduchý vetknutý nosník (single cantilever)
- Frekvence: 1 Hz
- Konstantní deformace $\pm 0,15$ mm
- Teplotní režim: dosažení teploty 150 °C rychlostí 3 °C/min



Obrázek 25 Jednoduchý vetknutý nosník



Obrázek 26 DMA DX04T



Obrázek 27 Příklad vyhodnocení DMA (lepidlo Veropal EP-590M-230)

3 Výsledky a diskuse

V práci byly připraveny lepené spoje pro celkem 6 epoxidových lepidel na celkem 6 typech adherendů. U těchto lepených spojů byly sledovány mechanické vlastnosti v závislosti na typu použitého adherendu měřením pevnosti ve smyku. Následně byly na připravených vzorcích měřena pomocí metody TMA teplota skelného přechodu T_g a pomocí metody DMA teploty blízké teplotě skelného přechodu T_1 a T_2 .

U lepených spojů na sololitových adherendech bylo zpozorováno, že téměř okamžitě po započítí měření dojde k odloupení povrchové úpravy, na které bylo nanášeno lepidlo. Měření pevnosti ve smyku bylo tedy neproveditelné, neboť výsledky neodpovídaly pevnosti lepeného spoje. Z tohoto důvodu nejsou výsledky na sololitových adherendech uvedeny. Adheze povrchové úpravy sololitového adherendu byla totiž výrazně nižší, než koheze i adheze epoxidových lepidel.

3.1 Výsledky měření pevnosti ve smyku

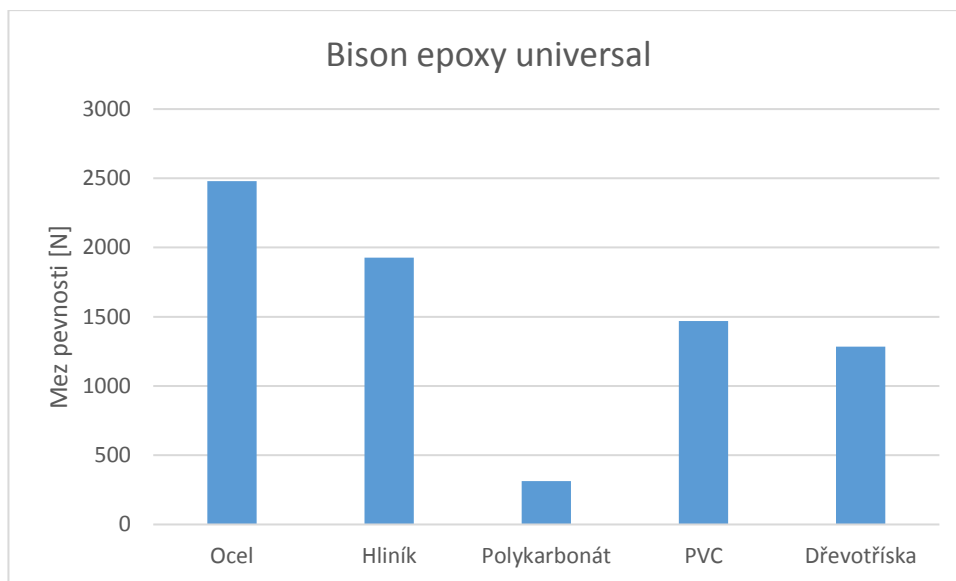
V následujících kapitolách jsou vždy souhrnně uvedeny mechanické vlastnosti při zkoušce pevnosti ve smyku pro jednotlivá lepidla.

3.1.1 Bison epoxy universal

Výsledky měření pevnosti ve smyku pro lepidlo Bison epoxy universal jsou uvedeny v tabulce 10 a grafu 1.

Tabulka 10 Bison epoxy universal – výsledky měření pevnosti ve smyku

Adherend	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Tažnost [%]	Modul pružnosti [MPa]
Ocel	2497 ± 297	3,78 ± 0,45	0,56 ± 0,05	1615,48 ± 186
Hliník	1928,1 ± 124,84	2,89 ± 0,20	0,48 ± 0,09	1214,43 ± 108,6
Polykarbonát	313,6 ± 24,6	0,46 ± 0,06	0,3 ± 0,05	154,72 ± 12,75
PVC	1469,66 ± 138,6	2,09 ± 0,21	1,53 ± 0,18	188,54 ± 10,8
Dřevotříska	1283,66 ± 141	2,04 ± 0,23	0,88 ± 0,1	337,23 ± 21,3



Graf 1 Bison epoxy universal – mez pevnosti ve smyku

Z grafu a tabulky je patrné, že nejpevnější spoje tvořilo lepidlo Bison epoxy universal na oceli. Naopak, velmi špatné pevnosti dosahovalo na polykarbonátu, patrně vlivem nedostatečné adheze k tomu typu materiálu. U adherendu PVC nedošlo k porušení lepeného spoje, nýbrž samotného adherendu. Naměřenou hodnotu lze tedy považovat za pevnost materiálu, pevnost lepeného spoje by patrně dosahovala vyšších hodnot. Stejný jev nastal u dřevotřískových adherendů, kde došlo k odloupení částí materiálu v místě lepeného spoje. Pro lepení polykarbonátu je tedy toho lepidlo zcela nevhodné.

Ve všech případech se jednalo o adhezní porušení lepeného spoje. Ukázky přerušených adherendů jsou zobrazeny na obrázcích 28–31.



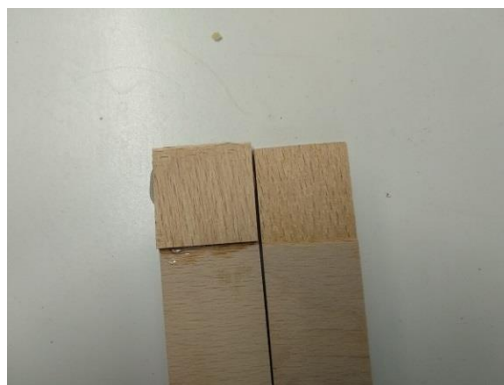
Obrázek 28 Bison epoxy universal – hliník



Obrázek 29 Bison epoxy universal – ocel



Obrázek 30 Bison epoxy universal – PVC



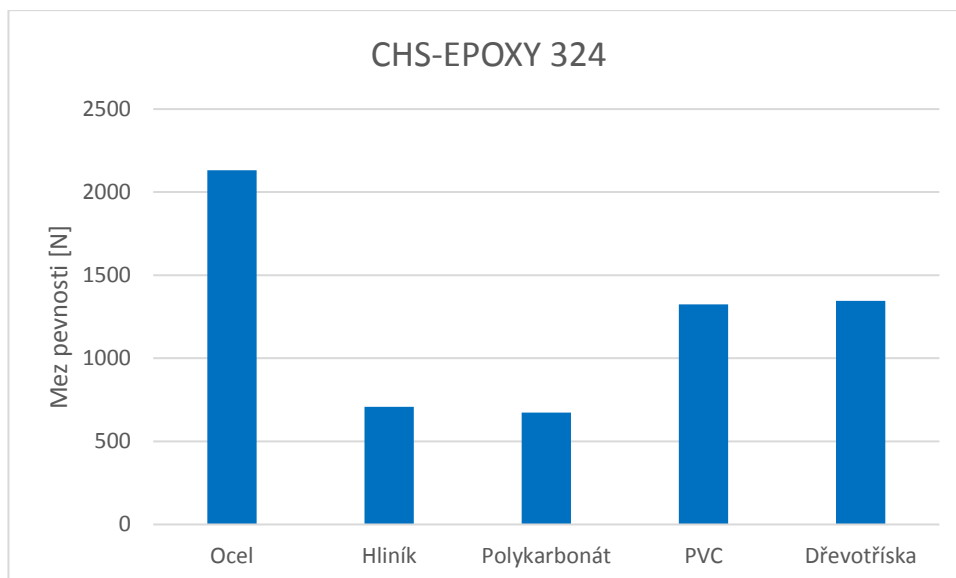
Obrázek 31 Bison Epoxy universal – dřevotříska

3.1.2 CHS-EPOXY 324

Výsledky měření pevnosti ve smyku pro lepidlo CHS-EPOXY 324 jsou uvedeny v tabulce 11 a grafu 2.

Tabulka 11 CHS-EPOXY 324 – výsledky měření pevnosti ve smyku

Adherend	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Tažnost [%]	Modul pružnosti [MPa]
Ocel	2131,2 ± 149,82	2,87 ± 0,25	0,62 ± 0,07	858,61 ± 11,75
Hliník	708,73 ± 70,79	1,16 ± 0,16	0,13 ± 0,02	1154,35 ± 73,11
Polykarbonát	673,6 ± 57,77	0,9 ± 0,09	0,63 ± 0,11	145,21 ± 9,55
PVC	1325,37 ± 116,7	1,96 ± 0,18	1,09 ± 0,08	188,22 ± 5,04
Dřevotříska	1346,18 ± 148	1,91 ± 0,23	0,67 ± 0,07	301,78 ± 17,61



Graf 2 CHS-EPOXY 324 – mez pevnosti ve smyku

Lepidlo CHS-EPOXY 324 dosahovalo nejlepších vlastností na oceli, avšak oproti lepidlu Bison epoxy universal lepších vlastností na polykarbonátu. U PVC a dřevotřísky opět nedošlo k přerušení lepeného spoje, ale samotného materiálu. Adheze k materiálu byla u všech testovaných spojů nižší než koheze lepidla. Ukázky přerušených lepených spojů jsou na obrázcích 32–35.



Obrázek 32 CHS-EPOXY 324 – hliník



Obrázek 33 CHS-EPOXY 324 – polykarbonát



Obrázek 34 CHS-EPOXY 324 – PVC



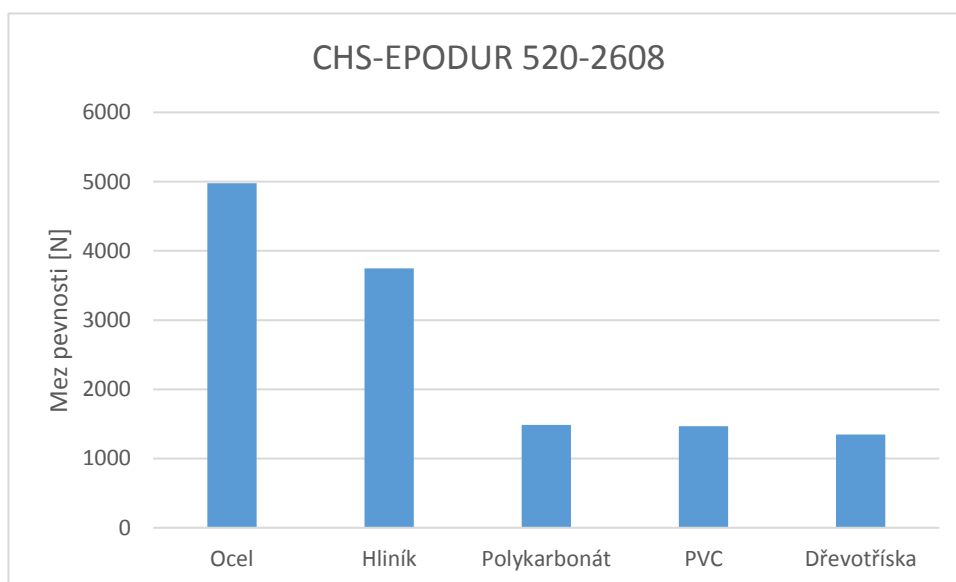
Obrázek 35 CHS-EPOXY 324 – dřevotříška

3.1.3 CHS-EPODUR 520-2608

Výsledky měření pevnosti ve smyku pro lepidlo CHS-EPODUR 520-2608 jsou uvedeny v tabulce 12 a grafu 3.

Tabulka 12 CHS-EPODUR 520-2608 – výsledky měření pevnosti ve smyku

Adherend	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Tažnost [%]	Modul pružnosti [MPa]
Ocel	4975,68 ± 310	7,03 ± 0,66	1,14 ± 0,17	1154,54 ± 127,8
Hliník	3741 ± 395	5,54 ± 0,51	2,97 ± 0,34	711,2 ± 72
Polykarbonát	1487,7 ± 188,44	1,97 ± 0,22	1,24 ± 0,2	152,2 ± 3,91
PVC	1464,95 ± 128,6	2 ± 0,21	1,35 ± 0,12	182,12 ± 10,43
Dřevotříska	1345,9 ± 139	2,08 ± 0,23	0,65 ± 0,05	331,8 ± 16,62



Graf 3 CHS-EPODUR 520-2608 – mez pevnosti ve smyku

Lepidlo CHS-EPODUR 520-2608 dosahovalo nejlepších vlastností na oceli, avšak lze předpokládat, že u hliníku by byla mez pevnosti ještě vyšší, neboť nedošlo k přerušení lepeného spoje, ale k přerušení adherendu. Dobrých vlastností bylo také dosaženo na polykarbonátu (lepších dosahovalo pouze lepidlo Veropal 15). K přerušení adherendu došlo také na PVC a dřevotřísce. Lze tedy konstatovat, že lepidlo CHS-EPODUR 520-2608 je výborné na lepení hliníku a oceli. Ve všech případech se jednalo o adhezní přerušení lepeného spoje. Ukázky přerušených spojů jsou na obrázcích 36–39.



Obrázek 36 CHS-EPODUR 520-2608 – hliník



Obrázek 37 CHS-EPODUR 520-2608 – polykarbonát



Obrázek 38 CHS-EPODUR 520-2608 – PVC



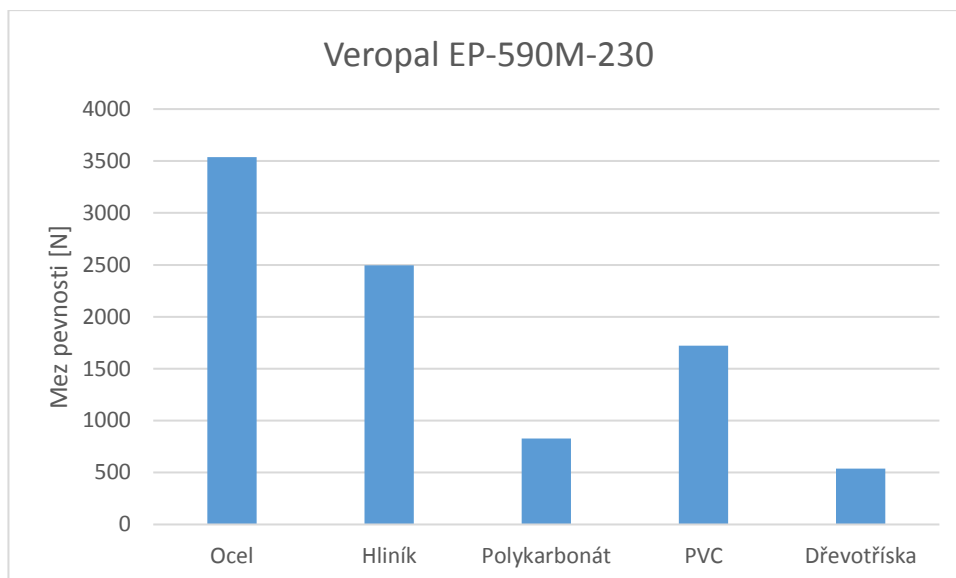
Obrázek 39 CHS-EPODUR 520-2608 – dřevotříska

3.1.4 Veropal EP-590M-230

Výsledky měření pevnosti ve smyku pro lepidlo Veropal EP-590M-230 jsou uvedeny v tabulce 13 a grafu 4.

Tabulka 13 Veropal EP-590M-230 – výsledky měření pevnosti ve smyku

Adherend	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Tažnost [%]	Modul pružnosti [MPa]
Ocel	3537,86 ± 291	4,94 ± 0,42	0,62 ± 0,05	1241,5 ± 106
Hliník	2495,36 ± 254,2	3,72 ± 0,4	0,73 ± 0,08	895,83 ± 89
Polykarbonát	829,03 ± 85,15	1,19 ± 0,16	0,77 ± 0,06	148,41 ± 5,31
PVC	1721,31 ± 179	2,4 ± 0,24	1,81 ± 0,19	173,54 ± 15,41
Dřevotříska	538,2 ± 53	0,89 ± 0,1	0,44 ± 0,06	290,35 ± 35,5



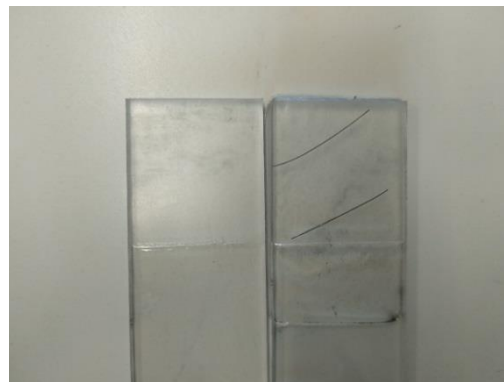
Graf 4 Veropal EP-590M-230 – mez pevností ve smyku

Lepidlo Veropal EP-590M-230 dosahovalo výborných mechanických vlastností na oceli, na hliníku, ale také na PVC, kde opět došlo k přerušení adherendu. K přerušení došlo také u dřevotřísky.

Ve všech případech se jednalo o adhezní přerušení lepeného spoje. Ukázky přerušených lepených spojů jsou na obrázcích 40–43.



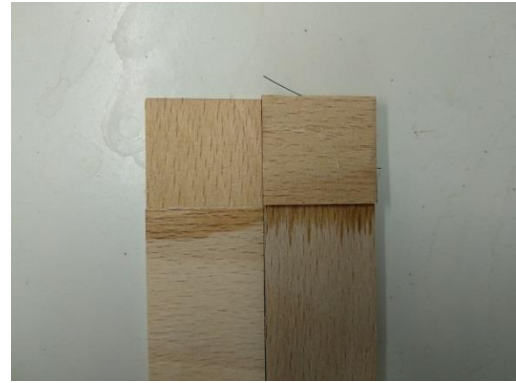
Obrázek 40 Veropal EP-590M-230 – ocel



Obrázek 41 Veropal EP-590M-230 – polykarbonát



Obrázek 42 Veropal EP-590M-230 – PVC



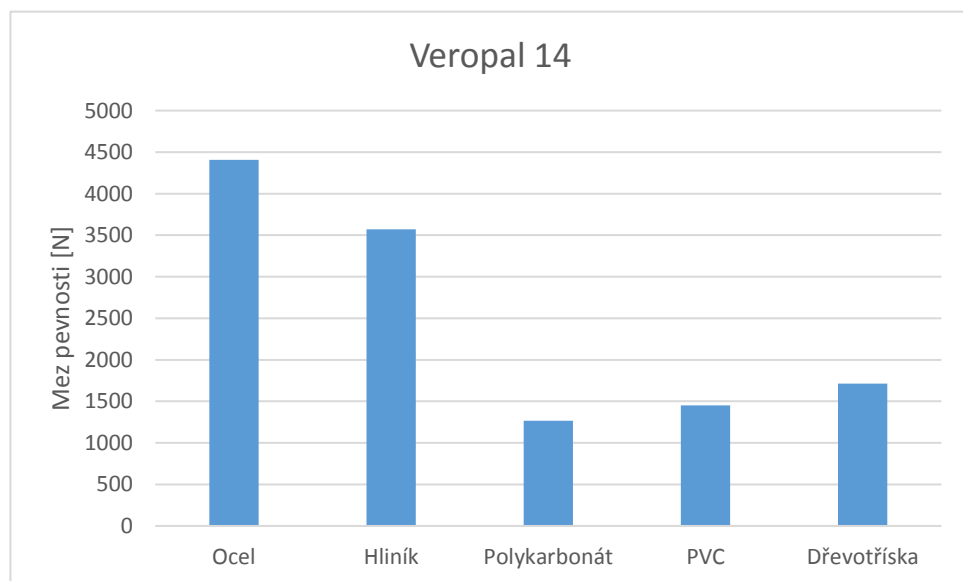
Obrázek 43 Veropal EP-590M-230 – dřevotříška

3.1.5 Veropal 14

Výsledky měření pevnosti ve smyku pro lepidlo Veropal 14 jsou uvedeny v tabulce 14 a grafu 5.

Tabulka 14 Veropal 14 – výsledky měření pevnosti ve smyku

Adherend	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Tažnost [%]	Modul pružnosti [MPa]
Ocel	4406,9 ± 263	6,25 ± 0,47	1,05 ± 0,06	1244 ± 154,5
Hliník	3572,6 ± 316,8	5,4 ± 0,44	1,23 ± 0,19	850,67 ± 98
Polykarbonát	1267,3 ± 132,35	1,67 ± 0,16	0,98 ± 0,17	145,28 ± 5,75
PVC	1450,63 ± 131,2	2,16 ± 0,12	1,21 ± 0,12	185,62 ± 9,22
Dřevotříška	1715 ± 254,5	2,99 ± 0,31	0,86 ± 0,16	350,57 ± 38,29



Graf 5 Veropal 14 – mez pevnosti ve smyku

Lepidlo Veropal 14 dosahovalo skvělých mechanických vlastností na oceli a hliníku. Na polykarbonátu bylo srovnatelné s lepidly předchozími. U PVC a dřevotřísky došlo opět k přerušení adherendu.

Ve všech případech se opět jednalo o adhezí přerušení lepeného spoje. Ukázky přerušených lepených spojů jsou na obrázcích 44–47.



Obrázek 44 Veropal 14 – ocel



Obrázek 45 Veropal 14 – polykarbonát



Obrázek 46 Veropal 14 – PVC



Obrázek 47 Veropal 14 – dřevotříska

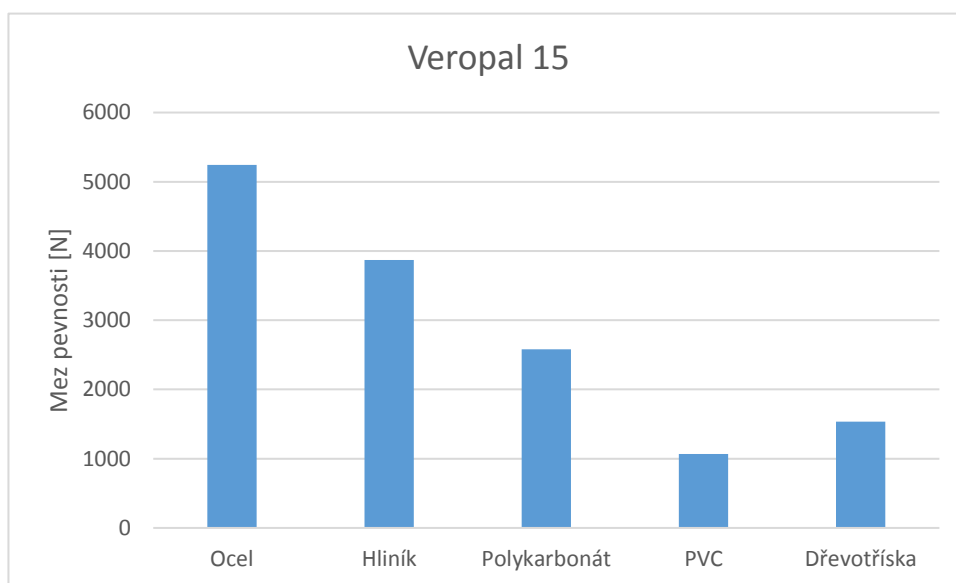
3.1.6 Veropal 15

Výsledky měření pevnosti ve smyku pro lepidlo Veropal 15 jsou uvedeny v tabulce 15 a grafu 6.

Tabulka 15 Veropal 15 – výsledky měření pevnosti ve smyku

Adherend	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Tažnost [%]	Modul pružnosti [MPa]
Ocel	5244 ± 306,2	10,04 ± 0,75	1,38 ± 0,38	1253,2 ± 170,4
Hliník	3869,24 ± 330,2	7,12 ± 0,71	1,85 ± 0,31	935,66 ± 47,16
Polykarbonát	2582 ± 311,73	4,03 ± 0,72	3,74 ± 0,62	163,68 ± 9,64

PVC	1066,03 ± 152,3	1,52 ± 0,14	0,9 ± 0,09	185,31 ± 9,89
Dřevotříska	1534,02 ± 117,8	2,4 ± 0,19	1,36 ± 0,11	335,84 ± 29,77



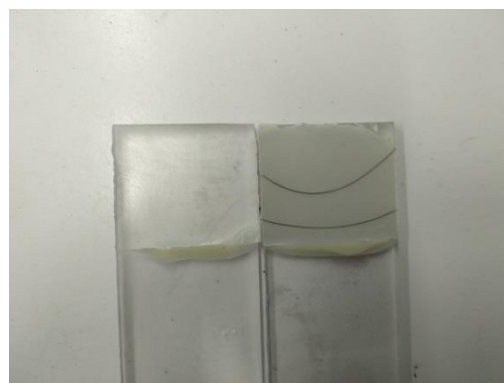
Graf 6 Veropal 15 – mez pevnosti ve smyku

Lepidlo Veropal 15 dosahovalo výborných mechanických vlastností na oceli, avšak oproti ostatním lepidlům také na polykarbonátu. U PVC a dřevotřísky došlo opět k přerušení adhe-
rendu.

Ve všech případech se jednalo o adhezni porušení lepeného spoje. Ukázky přerušených lepe-
ných spojů jsou na obrázcích 48–51.



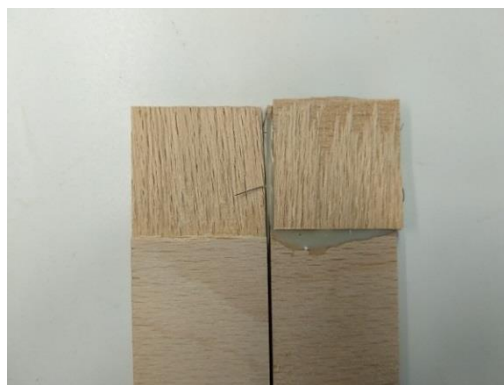
Obrázek 48 Veropal 15 – hliník



Obrázek 49 Veropal 15 – polykarbonát



Obrázek 50 Veropal 15 – PVC



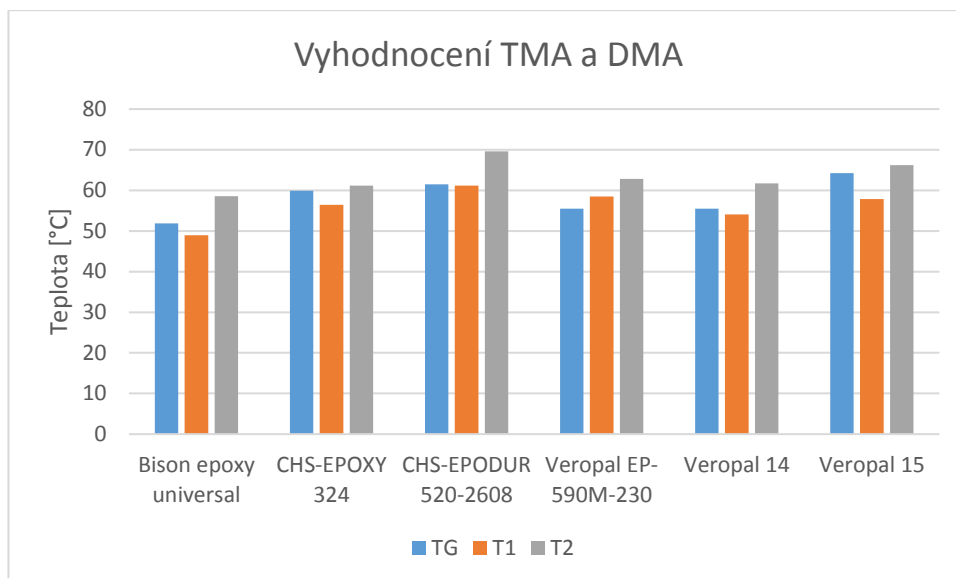
Obrázek 51 Veropal 15 – dřevotříska

3.2 Výsledky měření TMA a DMA

Výsledky měření teploty skelného přechodu T_g a teplot blízkých teplotě skelného přechodu T_1 a T_2 jsou uvedeny v tabulce 16 a grafu 7.

Tabulka 16 Výsledky měření TMA a DMA

Lepidlo	T_g [°C]	T_1 [°C]	T_2 [°C]
Bison epoxy universal	51,90	48,92	58,60
CHS-EPOXY 324	59,90	56,44	61,20
CHS-EPODUR 520-2608	61,50	61,19	69,60
Veropal EP-590M-230	55,50	58,47	62,80
Veropal 14	55,50	54,05	61,70
Veropal 15	64,20	57,83	66,20

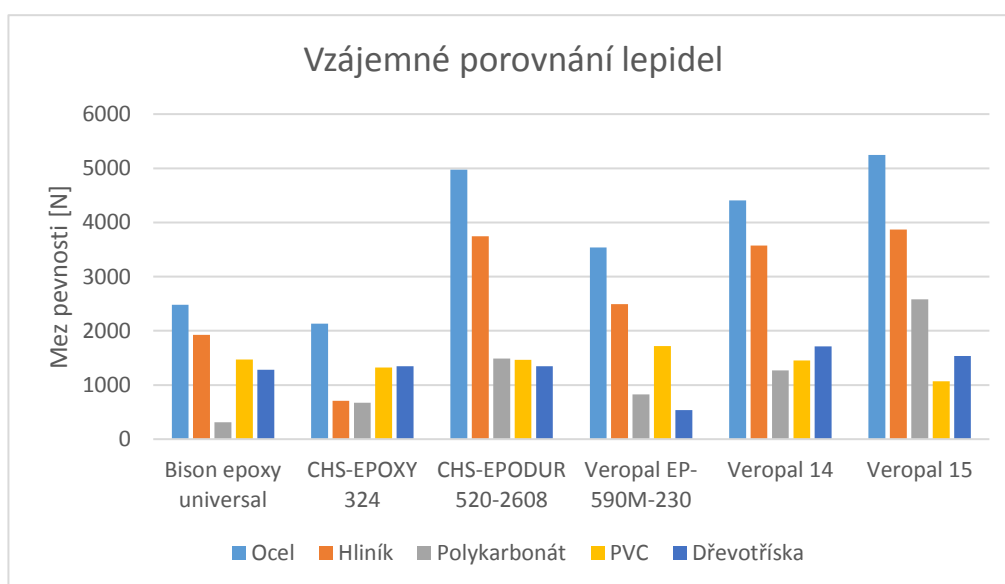


Graf 7 Měření TMA a DMA

Z měření vyplývá, že všechna testovaná lepidla se za laboratorních podmínek nacházejí ve sklovité fázi, jelikož jejich teplota skelného přechodu je vyšší, než je laboratorní teplota. Za těchto podmínek se tedy jedná o křehké a tvrdé reaktoplasty. Hodnoty sledovaných teplot jsou si relativně blízké a nevykazují velké rozdíly. Nejvyšších hodnot dosahují lepidla CHS-EPODUR 520-2608 a Veropal 15, naopak nejnižších hodnot dosahuje tzv. „hobby lepidlo“ Bison epoxy universal.

3.3 Vzájemné porovnání mechanických vlastností lepidel

V následujícím grafu 8 jsou zobrazeny mechanické vlastnosti všech použitých lepidel.



Graf 8 Vzájemné porovnání mechanických vlastností lepidel

Z grafu vyplývá, že nejlepších mechanických vlastností na ocelových adheredech dosahovala lepidla Veropal 15 a CHS-EPODUR 520-2608. Naopak nejhorších vlastností zde dosahoval epoxidový systém CHS EPOXY-324.

Na hliníku jsou výsledky velmi podobné, avšak jediné lepidlo, které zde způsobilo přetržení samotného adherendu, bylo CHS-EPODUR 520-2608. Lze ho tedy označit jako nejlepší pro daný adherend, společně s lepidlem Veropal 15. Špatných pevnostních vlastností na hliníku dosahoval epoxidový systém CHS-EPOXY 324.

Na polykarbonátu dosahovala s výjimkou Veropalu 15 špatné adheze všechna lepidla. Nejlepším lepidlem na polykarbonát se tedy jeví Veropal 15. Velmi špatných vlastností zde dosahovalo lepidlo Bison epoxy universal.

Všechna lepidla způsobila přerušení adherendů z PVC, tudíž nelze říct, které z nich je nejlepší. Lze pouze konstatovat, že všechna lepidla jsou na tento adherend použitelná a dosahují zde dobrých mechanických vlastností.

Stejný jev nastal i u dřevotřísky; všechna lepidla způsobila jeho mechanické porušení. Nicméně se všechna lepidla jevila jako vhodná pro lepení dřevotřísky.

„Hobby lepidlo“ Bison epoxy universal bylo co se týče pevnostních vlastností srovnatelné s ostatními lepidly na PVC a dřevotřísce, u ostatních adherendů byly tyto vlastnosti horší.

Závěr

Cílem bakalářské práce byla rešeršní studie epoxidových pryskyřic se zaměřením na využití jako lepidel a tmelů. V úvodní části je stručně popsána výroba epoxidových pryskyřic, jejich nejvýznamnější typy a způsoby vytvrzování. V další části je popsáno aplikační využití epoxidových pryskyřic jako lepidel a tmelů, ale také jako ochranných nátěrů. Zmíněny jsou též některé speciální aplikace.

V experimentální části bylo použito šest lepidel pro vytvoření lepených spojů z celkem šesti druhů adherendů. Tyto lepené spoje byly následně podrobeny měření pevnosti ve smyku na trhacím zařízení MTS-4/M. Dále byly vytvořeny vzorky pro měření teploty skelného přechodu T_g pomocí metody TMA a teplot blízkých teplotě skelného přechodu T_1 a T_2 pomocí metody DMA.

Z výsledků vyplývá, že nejlepší mechanických vlastností na oceli dosahovalo lepidlo Veropal 15, na hliníku CHS-EPODUR 520-2608, na polykarbonátu Veropal 15. Na dřevotřískových adherendech a adherendech z PVC pokaždé došlo k porušení adherendu, nikoliv lepeného spoje, tudíž pro tyto adherendy nelze určit nejlepší lepidlo. Nelze ani určit obecně nejlepší lepidlo, neboť hlavním aspektem při určování takového lepidla je vždy daná aplikace, tzn. jaké vlastnosti jsou požadovány pro konkrétní použití a jaký typ lepeného materiálu je použit.

Teplota skelného přechodu T_g všech zkoumaných lepidel se nacházela nad laboratorní teplotou a jednotlivé hodnoty si byly relativně blízké. Nejvyšší teploty (64, 2 °C) dosahovalo lepidlo Veropal 15, naopak nejnižší teploty (51, 9 °C) dosahovalo „hobby lepidlo“ Bison epoxy universal.

Použitá literatura

- [1] PHAM, H.Q. a MARKS, M.J. Epoxy Resins. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons. 2002, s. 678-700. ISBN 9781118633892.
- [2] LIDARŤÍK, Miloslav. Epoxidové pryskyřice. Třetí, přepracované a rozšířené vydání. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1983, s. 9-12, 82-83, 702-712.
- [3] GIBSON, Geoff. *Brydson's Plastics Materials*. 6. Elsevier, 2017, s. 773-797.
- [4] MLEZIVA, Josef. *POLYMERY – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 1993, s. 289-312. ISBN 8085920727.
- [5] ČERNÝ, František. *Chemická technologie polymerů*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1982, s. 206-209.
- [6] PARKER, R.S.R. a TAYLOR, P. *Adhesion & Adhesives*. Oxford: Pergamon press, 1966, s. 93-107.
- [7] KUTZ, Myer. *Handbook of Environmental Degradation of Materials*. 2. Elsevier, 2012, s. 550. ISBN 978-1-4377-3455-3.
- [8] TATOR, Kenneth B. *ASM Handbook, Volume 05 B – Protective Organic Coatings*. ASM International, 2015, s. 67-77. ISBN 978-1-62708-081-1.
- [9] ZHOU, Y. *Microjoining and Nanojoining*. Woodhead Publishing, 2008, s. 510-514. ISBN 978-1-84569-179-0.
- [10] MIRACLE, Daniel B. a DONALDSON, Steven L. *ASM Handbook, Volume 21 - Composites*. ASM International, 2001, s. 84-86.
- [11] IRVING, Skeist, ed. *Handbook of adhesives*. New York: Reinhold Publishing Corporation Chapman & Hall, 1962, s. 323-332.
- [12] WEIL, Edward D. a LEVCHIK, Sergei V. *Flame Retardants for Plastics and Textiles - Practical Applications*. Hanser Publishers, 2009, s. 179-182. ISBN 978-1-56990-454-1.
- [13] Engineering Design Handbook – Dielectric Embedding of Electrical or Electronic Components: (DARCOM-P 706-315). U.S. Army Materiel Command.

- [14] FLICK, E.W. *Cosmetics Additives – An Industrial Guide*. William Andrew Publishing/Noyes, 1991, s. 348. ISBN 978-0-8155-1255-4.
- [15] LIU, Zengshe a KRAUS, George. *Green Materials from Plant Oils*. Royal Society of Chemistry, 2015, s. 220. ISBN 978-1-84973-901-6.
- [16] PLAZEK, D.J. a FRUND JR, Z.N. Epoxy resins (DGEBA): The curing and physical aging process. *Journal of polymer science: Polymer Physics*. John Wiley, 1990, **28**(4), 431-448. DOI: doi:10.1002/polb.1990.090280401.
- [17] GOODMAN, S.H. *Handbook of Thermoset Plastics*. 2. William Andrew Publishing / Noyes, 1998, s. 213-233. ISBN 978-0-8155-1421-3.
- [18] WILEY, VCH, ed. *Ullmann's Polymers and Plastics – Products and Processes, 4 Volume Set*. John Wiley, 2016, s. 1675-1690. ISBN 978-3-527-33823-8.
- [19] CRAMER, Stephen D. a COVINO, Bernard S, JR. *ASM Handbook, Volume 13A – Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. ASM International, 2003, s. 827-829. ISBN 978-0-87170-705-5.
- [20] MURPHY, John. *Additives for Plastics Handbook*. 2. Elsevier, 2001, s. 158-160. ISBN 978-1-85617-370-4.
- [21] PACKHAM, D.E. *Handbook of Adhesion*. 2. John Wiley, 2005, s. 151-153. ISBN 978-0-471-80874-9.
- [22] DODIUK, Hanna a GOODMAN, S.H. *Handbook of Thermoset Plastics*. 3. Elsevier, 2014, s. 206-212. ISBN 978-1-4557-3107-7.
- [23] LICARI, J.J. *Coating Materials for Electronic Applications - Polymers, Processes, Reliability, Testing*. William Andrew Publishing/Noyes, 2003, s. 87. ISBN 978-0-8155-1492-3.
- [24] OBERG, Erik Jones, FRANKLIN, D. Horton, HOLBROOK, L. Ryffel a HENRY, H. *Machinery's Handbook*. 30. Industrial Press, 2016. ISBN 978-0-8311-3091-6.
- [25] CHATURVEDI, M.C. *Welding and Joining of Aerospace Materials*. Woodhead Publishing, 2012, s. 240-241. ISBN 978-1-84569-532-3.

- [26] ARMSTRONG, Keith B., BEVAN, L. Graham a COLE, William F. *Care and Repair of Advanced Composites*. 2. SAE International, 2005, s. 435-437. ISBN 978-0-7680-1062-6.
- [27] *Digitovarna.cz: Lepení ve výrobě karoserie* [online]. 7/2017 [cit. 2019-05-18]. Dostupné z: <http://www.digitovarna.cz/clanek-84/lepeni-ve-vyrobe-karoserie.html>
- [28] POKORNÝ, Jiří. *Lepení a tmelení v dílně i domácnosti*. Praha: Grada Publishing, 2000, s. 104. ISBN 80-7169-857-1.
- [29] PLASTICS DESIGN LIBRARY STAFF. *Handbook of Plastics Joining*. William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1997, s. 144-146. ISBN 978-1-884207-17-4.
- [30] *DPS Elektronika od A do Z: Vysoce výkonné pryskyřice pro ochranu elektroniky* [online]. 1/2017 [cit. 2019-05-18]. Dostupné z: <https://www.dps-az.cz/vyroba/id:35698/vysoce-vykonne-pryskyrice-pro-ochranu-elektroniky>
- [31] FINK, Johannes Karl. *Marine, Waterborne and Water-Resistant Polymers – Chemistry and Applications*. John Wiley, 2016, s. 148. ISBN 978-1-119-18486-7.
- [32] VINCENT, Louis, D. *Protective Coating User's Handbook*. 3. NACE International, 2016, s. 38-40. ISBN 978-1-57590-318-7.
- [33] KOLESKE, Joseph V. *Paint and Coating Testing Manual - Fifteenth Edition of the Gardner-Sward Handbook: (MNL 17-2nd)*. ASTM International, 2012, s. 90-92. ISBN 978-0-8031-7017-9.
- [34] *Steel Water-Storage Tanks – Manual of Water Supply Practices, M42 (Revised Edition)*. American Water Works Association (AWWA), 2013, s. 50. ISBN 978-0-89867-977-9.
- [35] European Commission Scientific Committee on Food, *Statement of the Scientific Committee on Food on Bisphenol A diglycidylether (BADGE)*, 2002.
- [36] FLICK, E.W. *Prepaint Specialties and Surface Tolerant Coatings*. William Andrew Publishing/Noyes, 1991, s. 226. ISBN 978-0-8155-1273-8.
- [37] *INSL-X Products corporation* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <http://www.inslx.com/product-detail/inslx-products/freezer-kote>

- [38] *INSL-X Products corporation* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <http://www.insl-x.com/product-detail/inslx-products/epoxy-pool-paint>
- [39] *INSL-X Products corporation* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <http://www.insl-x.com/product-detail/inslx-products/garageguard>
- [40] *INSL-X Products corporation* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <http://www.insl-x.com/product-detail/inslx-products/hot-trax>
- [41] *Co je epoxidový tmel: aplikace a vlastnosti* [online]. 6.5.2018 [cit. 2019-05-18]. Dostupné z: <https://fabalabs.org/opravy/co-je-to-epoxidovy-tmel-aplikace-a-vlastnosti/>
- [42] *Epoxidový tmel: výhody a nevýhody* [online]. 10.5.2018 [cit. 2019-05-18]. Dostupné z: <https://besttabletsforkids.org/opravy/epoxidovy-tmel-vyhody-a-nevyhody/>
- [43] Aplikační list: CHS-EPOXY 324. Spolchemie a.s.
- [44] Aplikační list: CHS-EPODUR 520-2608. Spolchemie a.s.
- [45] Aplikační list: Veropal EP-590M-230. Synpo a.s.
- [46] Aplikační list: Veropal 14. Synpo a.s.
- [47] Aplikační list: Veropal 15. Synpo a.s.
- [48] KOUBA, Daniel. *Polyurethanová lepidla*. Pardubice, 2016. Středoškolská odborná činnost. Střední průmyslová škola chemická Pardubice. Vedoucí práce Ing. Luboš Prokůpek, Dr.

Seznam obrázků

Obrázek 1 Lepidla Betamate 1496V a 1040	26
Obrázek 2 Aplikace epoxidových pryskyřic v konstrukci karoserie [27].....	26
Obrázek 3 Aplikace epoxidové pryskyřice [27].....	26
Obrázek 4 Bison Epoxy Universal	27
Obrázek 5 Ceys Epoxy Rapido a Extrafuerte	27
Obrázek 6 Alteco 3 – Ton Epoxy Adhesive 30 min	27
Obrázek 7 UR5638 – pryskyřice pro čirou, transparentní povrchovou úpravu [30]	28
Obrázek 8 Zapouzdření elektronické součástky [30].....	28
Obrázek 9 FK-1310 Freezerkote [37]	29
Obrázek 10 IG-4000 Epoxy Pool Paint [38]	29
Obrázek 11 EG-XXX Garage Guard [39].....	29
Obrázek 12 HTF-XXX Hot Trax [40]	29
Obrázek 13 Epoxidový tmel EP-0010 [42].....	31
Obrázek 14 Aplikace epoxidového tmelu [42]	31
Obrázek 15 Tmel EP-0020 [42]	31
Obrázek 16 Aplikace tmelu EP-0020 [42]	31
Obrázek 17 Lepidlo Bison epoxy universal	33
Obrázek 18 Lepicí forma	38
Obrázek 19 Schéma lepení 1 [48]	38
Obrázek 20 Schéma lepení 2 [48]	38
Obrázek 21 Trhací zařízení MTS-4/M.....	39
Obrázek 22 Čelisti trhacího zařízení	39
Obrázek 23 TMA CX04R	40
Obrázek 24 Příklad vyhodnocení TMA (lepidlo Veropal EP-590M-230).....	40
Obrázek 25 Jednoduchý vetknutý nosník	41
Obrázek 26 DMA DX04T.....	41
Obrázek 27 Příklad vyhodnocení DMA (lepidlo Veropal EP-590M-230)	42
Obrázek 28 Bison epoxy universal – hliník	44
Obrázek 29 Bison epoxy universal – ocel.....	44
Obrázek 30 Bison epoxy universal – PVC.....	45
Obrázek 31 Bison Epoxy universal – dřevotříska.....	45
Obrázek 32 CHS-EPOXY 324 – hliník	46

Obrázek 33 CHS-EPOXY 324 – polykarbonát.....	46
Obrázek 34 CHS-EPOXY 324 – PVC.....	46
Obrázek 35 CHS-EPOXY 324 – dřevotříska.....	46
Obrázek 36 CHS-EPODUR 520-2608 – hliník.....	48
Obrázek 37 CHS-EPODUR 520-2608 – polykarbonát.....	48
Obrázek 38 CHS-EPODUR 520-2608 – PVC.....	48
Obrázek 39 CHS-EPODUR 520-2608 – dřevotříska.....	48
Obrázek 40 Veropal EP-590M-230 – ocel.....	49
Obrázek 41 Veropal EP-590M-230 – polykarbonát.....	49
Obrázek 42 Veropal EP-590M-230 – PVC.....	50
Obrázek 43 Veropal EP-590M-230 – dřevotříska.....	50
Obrázek 44 Veropal 14 – ocel.....	51
Obrázek 45 Veropal 14 – polykarbonát.....	51
Obrázek 46 Veropal 14 – PVC.....	51
Obrázek 47 Veropal 14 – dřevotříska.....	51
Obrázek 48 Veropal 15 – hliník.....	52
Obrázek 49 Veropal 15 – polykarbonát.....	52
Obrázek 50 Veropal 15 – PVC.....	53
Obrázek 51 Veropal 15 – dřevotříska.....	53

Seznam tabulek

Tabulka 1 Bison epoxy universal – vlastnosti.....	33
Tabulka 2 CHS-EPOXY 324 – vlastnosti.....	34
Tabulka 3 TELALIT 410 – vlastnosti.....	34
Tabulka 4 CHS-EPODUR 520-2608 – vlastnosti.....	34
Tabulka 5 Vlastnosti tvrdidla epoxidového systému CHS-EPODUR 520-2608.....	35
Tabulka 6 Veropal EP-590M-230 – vlastnosti	35
Tabulka 7 Vlastnosti tvrdidla lepidla Veropal EP-590M-230	35
Tabulka 8 Veropal 14 – vlastnosti	36
Tabulka 9 Veropal 15 – vlastnosti	36
Tabulka 10 Bison epoxy universal – výsledky měření pevnosti ve smyku	43
Tabulka 11 CHS-EPOXY 324 – výsledky měření pevnosti ve smyku.....	45
Tabulka 12 CHS-EPODUR 520-2608 – výsledky měření pevnosti ve smyku.....	47
Tabulka 13 Veropal EP-590M-230 – výsledky měření pevnosti ve smyku	48
Tabulka 14 Veropal 14 – výsledky měření pevnosti ve smyku	50
Tabulka 15 Veropal 15 – výsledky měření pevnosti ve smyku	51
Tabulka 16 Výsledky měření TMA a DMA	53

Seznam grafů

Graf 1 Bison epoxy universal – mez pevnosti ve smyku	44
Graf 2 CHS-EPOXY 324 – mez pevnosti ve smyku	46
Graf 3 CHS-EPODUR 520-2608 – mez pevnosti ve smyku	47
Graf 4 Veropal EP-590M-230 – mez pevnosti ve smyku	49
Graf 5 Veropal 14 – mez pevnosti ve smyku	50
Graf 6 Veropal 15 – mez pevnosti ve smyku	52
Graf 7 Měření TMA a DMA	54
Graf 8 Vzájemné porovnání mechanických vlastností lepidel.....	54

Seznam vzorců

Vzorec 1 Epoxidová skupina	10
Vzorec 2 Bisfenol A.....	10
Vzorec 3 Glycidyllová skupina	10
Vzorec 4 Alkalická kondenzace epichlorhydrinu s bisfenolem A	12
Vzorec 5 Pryskyřice při poměru dian: epichlorhydrin (1:2)	13
Vzorec 6 Triglicidylosokyanurát	14
Vzorec 7 Ethylenglykoldiglycidylether	16
Vzorec 8 Fenylglycidylether	16
Vzorec 9 Tetrabrombisfenol A.....	17
Vzorec 10 Princip vytvrzování aminy.....	18
Vzorec 11 Diethylentriamin	18
Vzorec 12 Triethylentetraamin	18
Vzorec 13 Vznik ketiminu	18
Vzorec 14 Mannichova báze.....	19
Vzorec 15 Isoforondiamin.....	19
Vzorec 16 3,3-diethyl-4,4-diaminodicyklohexylmethan	19
Vzorec 17 MPDA.....	20
Vzorec 18 MDA	20
Vzorec 19 DADS	20
Vzorec 20 Dikyandiamid	21
Vzorec 21 p-chlorfenyldimethylmočovina	21
Vzorec 22 3,4-dichlorfenyldimethylmočovina	21
Vzorec 23 Éterifikace epoxidové skupiny	22
Vzorec 24 Esterifikace epoxidové skupiny.....	22
Vzorec 25 Otevření anhydridového kruhu	23
Vzorec 26 Vznik diesteru.....	23
Vzorec 27 Reakce hydroxylových skupin se skupinami epoxidovými	23
Vzorec 28 Nanic anhydrid	23
Vzorec 29 Anhydrid kyseliny dodecenylijantarové	24
Vzorec 30 Reakce skupiny -SH s epoxidovou skupinou	24

Seznam zkratek

CTBNs	karboxyl-terminované butadien akrylonitrilové kopolymery
DADS	4,4-diaminodifenyl sulfon
DMA	dynamická termomechanická analýza
LED	světlo emitující dioda
MDA	4,4-methyldianilin
MPDA	m-fenyldiamin
PVC-U	neměkčený polyvinylchlorid
T ₁	teplota blízká teplotě skelného přechodu
T ₂	teplota blízká teplotě skelného přechodu
T _g	teplota skelného přechodu
T _m	teplota tání
TMA	termomechanická analýza
UV	ultrafialové záření
α	koeficient teplotní roztažnosti