



synpo

AKCIOVÁ SPOLEČNOST

**Bio-epoxidové světlem vytvrzované formulace,
pro pokročilé lamináty a kompozity**

Vítězslav Zima, Kateřina Zetková, SYNPO a.s. Pardubice

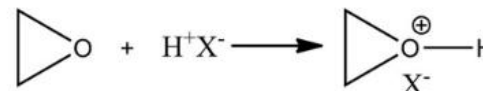
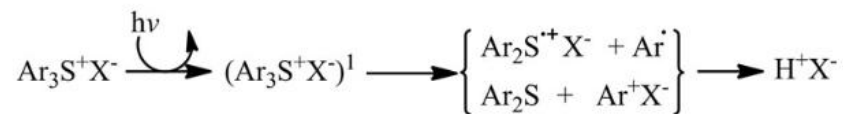
Martin Paška, Katchem s.r.o.

Světlem iniciovaná kationtová polymerizace

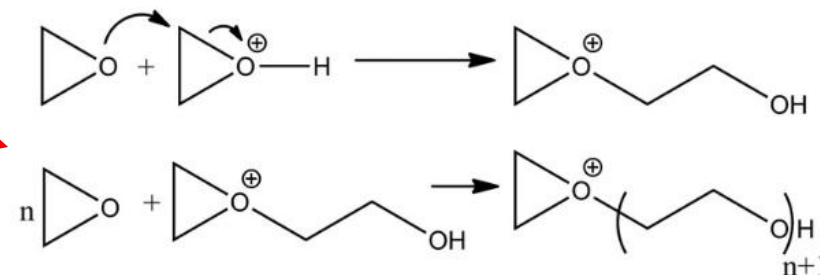
Mechanismus:



Absorpce světla fotoiniciátorem
Vznik silné Brønstedovy kyseliny
Protonace epoxidové skupiny



Otevření kruhu a růst polymerního řetězce



Klíčové vlastnosti:

polymerizace pokračuje i po vypnutí světla („dark curing“ efekt)
nízká inhibice kyslíkem (výhoda oproti radikálové polymerizaci)
vhodné pro silnější vrstvy a kompozitní struktury
jednokomponentní systém, vytvrzení řádově v minutách

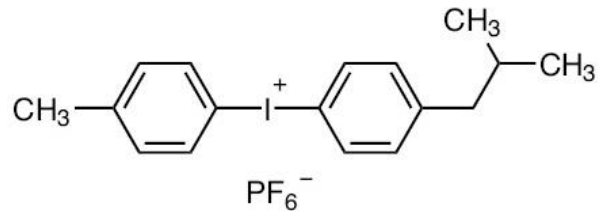
Použité monomery – nejčastěji používané epoxidové systémy zahrnují:
diglycidyl ether bisfenol A (DGEBA) cykloalifatické epoxidy

bio-epoxidy

Fotoiniciátory

Typy:

diaryljodoniové soli



Vlastnosti:

vysoká účinnost

dobrá tepelná stabilita

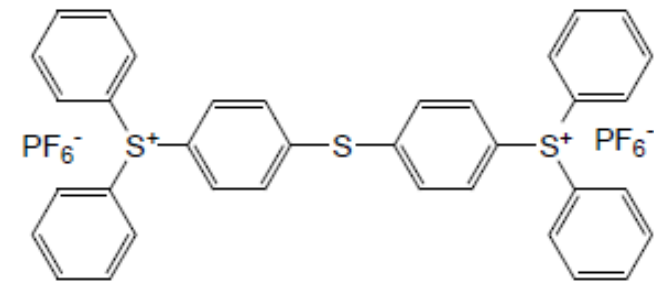
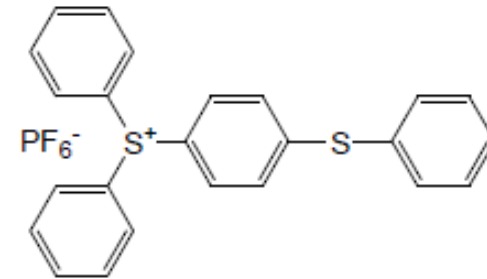
možnost ladění absorpčního spektra

Komerční příklady:

Omnicat 250 (IGM) – jodoniová sůl

Omnicat 432 (IGM) – sulfoniová sůl, cca 3x levnější než Omnicat 250

triarylsulfoniové soli



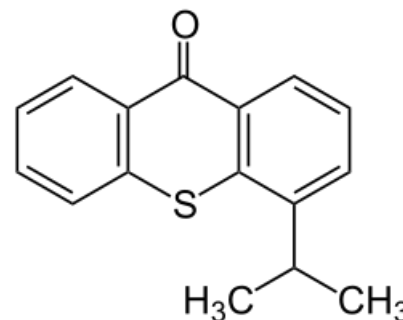
Fotosenzitizace

Fotosenzitizátory rozšiřují spektrální citlivost fotoiniciátorů směrem k viditelné oblasti.

Běžné fotosenzitizátory:

aromatické ketony

thioxanthyony – komerční ITX



Funkce:

absorbují světlo → přenášejí energii na fotoiniciátor

aplikace – posun vlnové délky zdroje světla k vyšším hodnotám (např. 365 → 405 nm)

Příklad:

ITX + Omnicat 250 – vytvrzuje epoxidové pryskyřice i na denním světle

Nevýhody:

mohou ovlivnit **barevnost materiálu**

potenciální degradace optických vlastností

Nové fotoiniciátory na bázi sloučenin bóru

Sloučeniny bóru mohou fungovat jako:

Iniciátory polymerizace

Látky pro zvýšení rychlosti a účinnosti vytvrzování.

Příklady:

Boranové komplexy

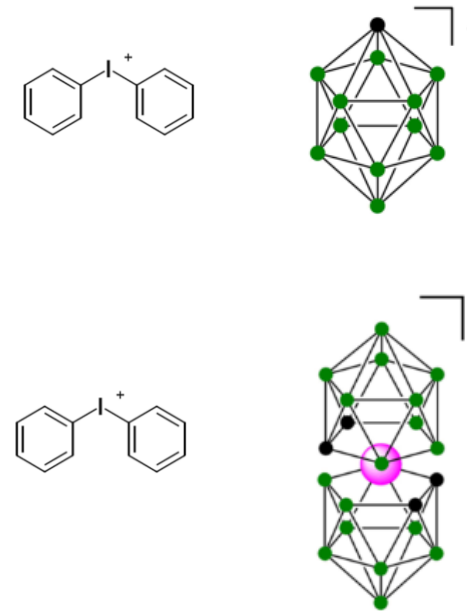
Organoborité sloučeniny

Tyto systémy umožňují:

Kontrolovanější polymerizaci

Modifikaci kinetiky reakce

Přítomnost bóru v epoxidové formulaci může zvýšit tepelnou stabilitu a zlepšit retardaci hoření vytvrzeného materiálu



M-14

Nové fotoiniciátory na bázi sloučenin bóru

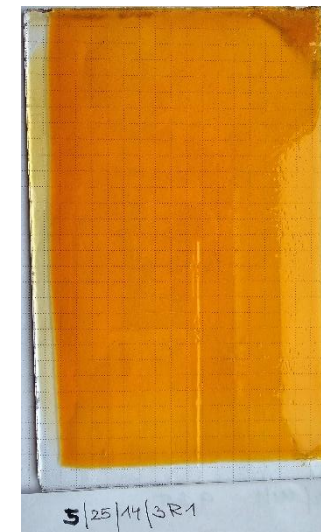
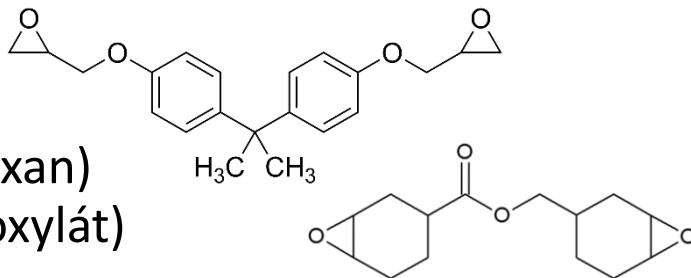
Systém:

Epoxid na bázi BADGE (**E520**) *nebo*

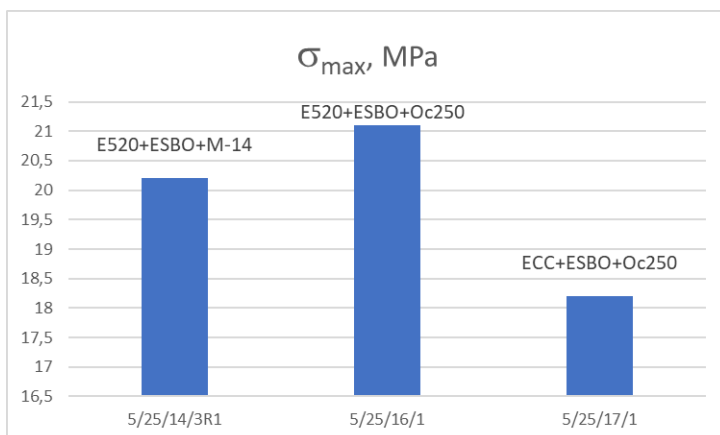
Epoxid na bázi **ECC** ((3-4-epoxycyclohexan) methyl 3'-4'-epoxycyclohexyl karboxylát)

Epoxidovaný sójový olej (**ESBO**)

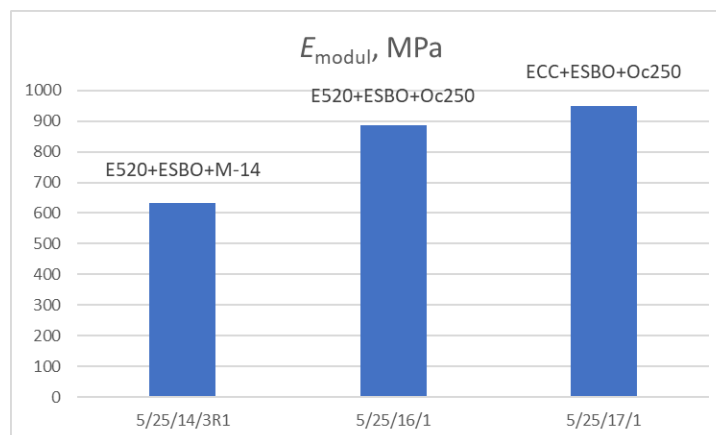
Fotoiniciátor **Oc250** (Omnicat 250) *nebo* M-14



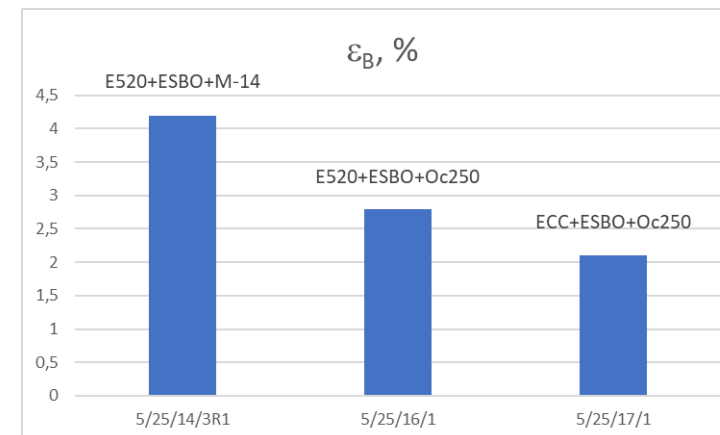
max. napětí v tahu



modul pružnosti v tahu



poměrná deformace



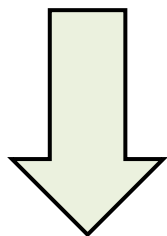
Vliv EO na vlastnosti UV tvrditelných epoxidových systémů

Co bylo studováno:

Epoxidové pryskyřice:

CHS 520 (DGEBA) (EEW 182-192)

Trend: tlak na omezení BPA-derivátů



Cíl práce:

Optimalizace vlastností:

mechanických

chemické odolnosti

nalezení **optimálního obsahu EO**

Modifikace: epoxidovaný olej (EO) - bio-based modifikátor = reaktivní flexibilizátor, zapojuje se do síťování.

Výhody: nízká toxicita, obnovitelný zdroj.

Nevýhody: nižší hustota zesíťení, horší mechanické vlastnosti oproti DGEBA

Testovací metody a hodnocené vlastnosti

Mřížková zkouška

ČSN EN ISO 2409:2021

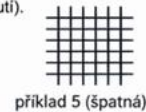


Postup:

Do nátěru se speciálním nožem vyřeže mřížka (nejčastěji 6 × 6 řezů), poté se přilepí a strhne lepicí páska.

Hodnocení:

Podle množství odloupených čtverečků (0 = výborná adheze, 5 = úplné odloupení).



příklad 5 (špatná)

Odtrhová zkouška přidrženosti

ČSN EN ISO 4624:2024



Postup:

Na povrch se přilepí terčík (lepidlem), který se pomocí tahového zařízení kolmo odtrhává. Měří se napětí při odtrhu.

Hodnocení:

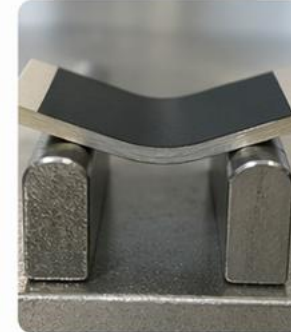
Pevnost v MPa a typ lomu (adhézní, kohezni).



adhézní lom A/B

Zkouška ohybem (na válcovém trnu)

ČSN EN ISO 1519:2011

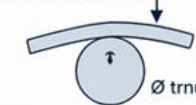


Postup:

Zkušební těleso se ohne na definovaný průměr trnu, dokud nedojde k prasknutí nebo porušení nátěru.

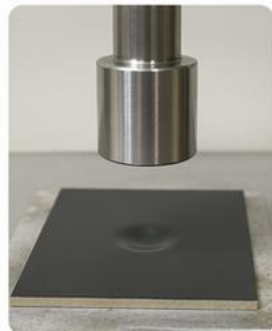
Hodnocení:

Nejmenší průměr trnu, na kterém nátěr nepraská.



Zkouška rázem – padající závaží

ČSN EN ISO 6272-1:2012

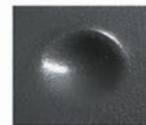


Postup:

Závaží o dané hmotnosti dopadne z definované výšky na povrch nátěru.

Hodnocení:

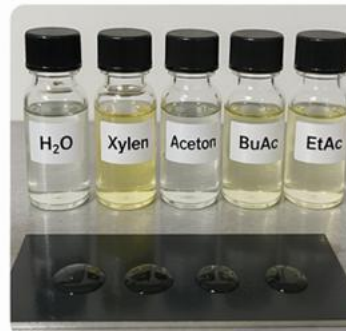
Výška pádu, při které nedojde k proražení nebo prasknutí (výsledek se udává v cm).



otisk po úderu

Odolnost vůči kapalinám

ČSN EN ISO 2812-3:2019



Postup:

Na povrch se nanese kapka zkušební kapaliny, zakryje se savým materiálem a nechá se působit po stanovenou dobu. Poté se povrch vizuálně vyhodnotí.

Hodnocení:

0 = odolné (✓)
1–2 = částečné narušení (Δ)
3 = silné narušení (✗)

Odolnost vůči MEK

SYNPO 210/9 – modifikace pro organické povlaky



Postup:

Povrch se opakovaně stírá hadříkem navlhčeným MEK po stanovenou dobu, dokud nedojde k porušení nátěru.

Hodnocení:

Čas do narušení nátěru (v sekundách). Čím delší čas, tím vyšší odolnost.

Vliv obsahu EO na vlastnosti UV epoxy systému

Mechanické vlastnosti CHS EPOXY 520

Vzorek	EO (%)	Adheze - mřížka	Odtrh - plech (MPa)	Ohyb (mm)	Úder (cm)	Tvrdoost (%)	MEK (s)
5/24/40/6	0	5	1,5	<25	10	52	>180
5/24/40/7	15	5	2,9	<3	90	49	>180
5/24/40/8	25	1	3,0	<3	100	32	>180
5/24/40/9	40	5	3,2	<3	100	9	130



Testovací podmínky:

T = 23 ± 2 °C
RH = 50 ± 5 %

- ✓ Se zvyšujícím obsahem EO: ↑ flexibilita ↓ tvrdost
- Optimální oblast: 15–25 % EO



Vliv obsahu EO na vlastnosti UV epoxy systému

DSC výsledky – CHS EPOXY 520

Vzorek	EO (%)	T _g (°C)
5/24/40/6	0	54 – 56
5/24/40/7	15	36 – 38
5/24/40/8	25	37 – 39
5/24/40/9	40	23 – 25



DSC: Diferenční skenovací kalorimetrie

Tepelná analýza T_g a ΔH
pro určení teploty skelného přechodu (T_g) a reakční entalpie (ΔH)

- Se zvyšujícím EO: ↓ T_g (nížší hustota zesíťení, vyšší flexibilita)
- 15–25 % EO:
 - minimální zbytková reakce
 - optimální zesíťení
- 40 % EO:
 - pokles T_g i kvality sítě
 - vyšší podíl flexibilní složky



Vliv obsahu EO na chemickou odolnost (60 minut)



CHS EPOXY 520

EO (%)	H ₂ O	Xylen	Aceton	BuAc	EtAc	Kyseliny	Zásady
0	✓	✓	✗	✓	△	✓	✓
15	✓	✓	✗	✓	△	✓	✓
25	✓	✓	✗	✓	✓	✓	✓
40	✓	△	✗	△	✗	✓	△

Legenda: ✓ výborná odolnost △ omezená odolnost ✗ nízká odolnost

Chemická odolnost

vyšší EO → snížená chemická odolnost

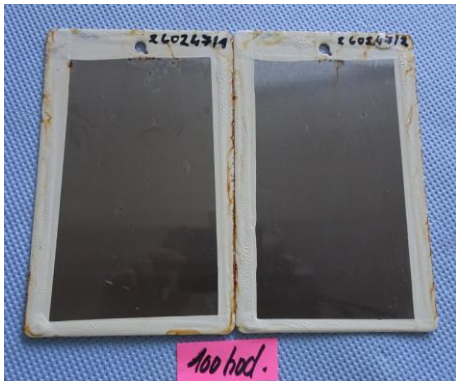
- ↓ odolnost vůči rozpouštědlům
- ↑ náchylnost k degradaci



Korozní odolnost EN ISO 9227 solná NSS

100 μ m tloušťka nátěrového filmu

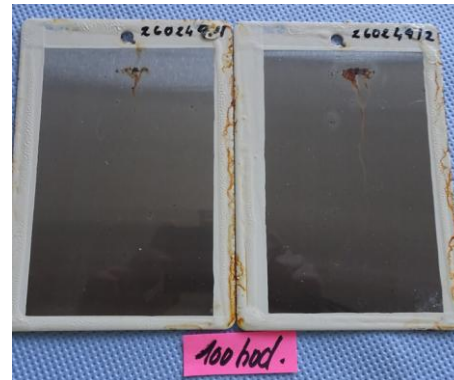
CHS EPOXY 520



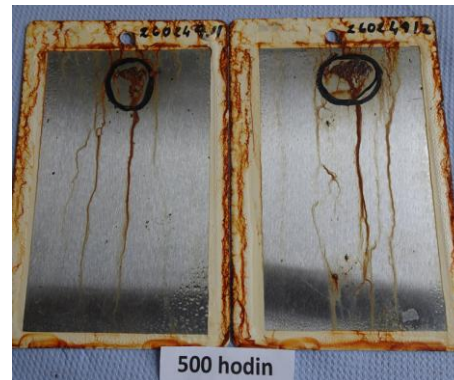
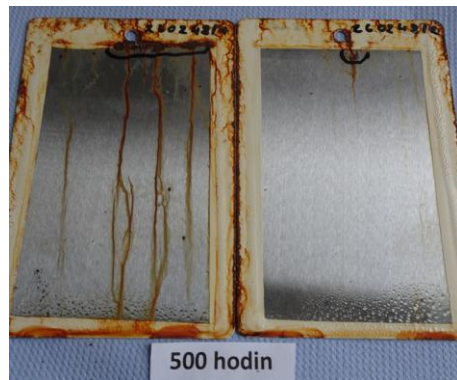
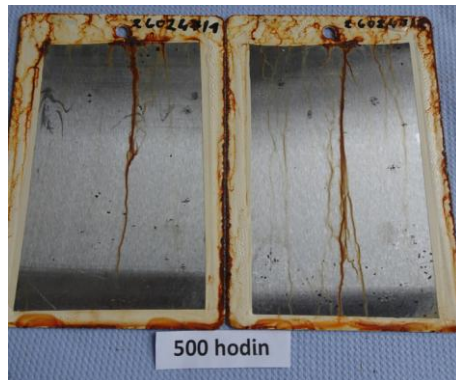
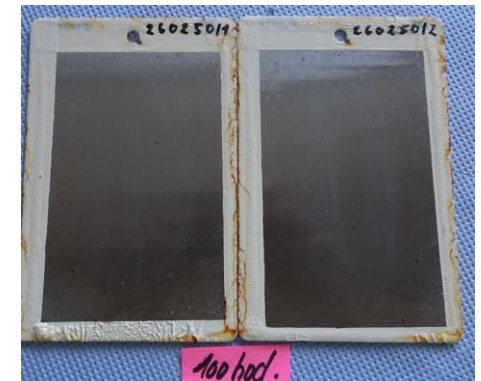
CHS EPOXY 520 + 15% EO



CHS EPOXY 520 + 25% EO



CHS EPOXY 520 + 40% EO



Přídavek 15% EO nemá vliv na NSS odolnost po 500 h expozice

U vyššího přídavku již je patrné podkorodování nátěru, odlup a ztráta adheze.

Závěr: Modifikace UV/kationtově tvrditelných epoxidů pomocí EO



Proč UV tvrditelné epoxidy?

- rychlé vytvrzení (sekundy–minuty)
- nízká energetická náročnost
- bezrozpouštědlové systémy (eco-friendly)
- lze dosáhnout vysoké chemické a mechanické odolnosti



Omezení

- vyšší křehkost
- omezená flexibilita
- citlivost na složení formulace



Proč modifikace EO

- bio-based surovina (udržitelnost)
- funguje jako reaktivní flexibilizátor
- umožňuje ladění vlastností sítě



Klíčové výsledky práce

- EO zvyšuje: flexibilitu, rázovou odolnost
- EO snižuje: tvrdost a ve vyšším objemu i chemickou odolnost



Závěr: Optimální obsah EO pro vyvážené mechanické a chemické vlastnosti je **15–25 %**.

Děkujeme za pozornost

T A
Č R

TA ČR – Trend 12

FW12010109

Inovativní fotoiniciátory pro kationtové polymerace

TA ČR – 2. VS NCK

Národní centrum kompetence polymerních materiálů a technologií pro 21. století

Projekty jsou realizovány za finanční spoluúčasti EU prostřednictvím
Národního plánu obnovy