

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

27 491

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

B32B 9/02 (2006.01)
B32B 19/02 (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01)
B32B 27/38 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
C08J 5/10 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2014-29950**
(22) Přihlášeno: **02.09.2014**
(30) Právo přednosti:
02.09.2014 CZ PV 2014-595
(47) Zapsáno: **18.11.2014**

- (73) Majitel:
Technická univerzita v Liberci, Liberec 1, CZ
- (72) Původce:
doc. Ing. Dora Kroisová, Ph.D., Liberec 1, CZ
Ing. Mateusz Fijalkowski, Ph.D., 25-553 Kielce, PL
Ing. Kinga Adach, Ph.D., 99-400 Lowicz, PL
Ing. Zbygniew Rožek, Ph.D., 93-361 Łódź, PL
Ing. Vladimír Kovačič, Liberec 2, CZ
Ing. Jiří Ron, Liberec 1, CZ
Ing. Aleš Petrář, Liberec 1, CZ
- (74) Zástupce:
STRNAD
Patentová a známková kancelář, Ing. Václav
Strnad, Rychtářská 375/31, 460 14 Liberec 14

- (54) Název užitého vzoru:
Epoxidová pryskyřice plněná organicko-anorganickým plnivem přírodního původu

CZ 27491 U1

Epoxidová pryskyřice plněná organicko-anorganickým plnivem přírodního původu

Oblast techniky

Technické řešení se týká epoxidové pryskyřice s přidavkem organicko-anorganického plniva charakteristického složení přírodního původu s charakterem zemědělského odpadu. Současně s tím je zpracován postup přípravy plniva této epoxidové pryskyřice, která dosahuje následně dále uvedených mechanických parametrů. Je použitelná v těch odvětvích průmyslu, ve kterých jsou používány technologie jako jsou impregnace, zalévání, odlévání a lepení, příprava stěrkových hmot, polymerbetonových hmot a také tam, kde má být zajištěno nízké opotřebení materiálu na bázi epoxidových pryskyřic při jeho opakovaném namáhání. Příprava epoxidové směsi je realizována vmícháním a následnou homogenizací adekvátního množství plniva o charakteristickém složení a velikosti jeho částic. Po vytvrzení směsi je dosaženo požadovaných parametrů. Příprava plniva je zajišťována postupným namletím materiálu za normální teploty.

Dosavadní stav techniky

Polymerní materiály jsou velmi často modifikovány vláknovými nebo částicovými plnivy s cílem zlepšit jejich užité vlastnosti. Z dostupné odborné literatury je možné získat informace týkající se větší či menší vhodnosti využití částicových plniv na bázi keramiky nebo kovů, které mohou ovlivnit tribologické vlastnosti polymerní matrice. Vliv plniv na bázi oxidu hlinitého a oxidu křemičitého na vlastnosti polypropylénu a polyetylenu byl dosud dostatečně zdokumentován. Přidávky částic tohoto typu jsou primárně cíleny ke snížení ceny produktu a zvýšení jeho tuhosti. Bylo zjištěno, že oxid křemičitý (silika) má významný vliv na zvýšení elektrických, tepelných a mechanických parametrů kompozitních systémů. Tvar částic plniva, jejich velikost, měrný povrch plniva, množství plniva v polymerní matrici má značný vliv na mechanické, ale i tribologické vlastnosti. Nevýhodou těchto plniv je však jejich cena.

Malá pozornost byla dosud věnována využití plniv na rostlinné bázi, která jsou charakteristická svým složením a ve kterých se vyskytuje vyšší obsah oxidu křemičitého. Některé druhy rostlin mají schopnost absorbovat koloidní roztok kyseliny orthokřemičité z půdy, ve které rostou a v důsledku řady biochemických procesů a fotosyntézy dochází k vytváření systému částic oxidu křemičitého, které rostlině zajišťují specifický způsob ochrany.

Bylo zjištěno, že části rostlin tohoto typu namleté na vhodnou velikost mohou zajistit pokles koeficientu tření a zároveň zvýšit odolnost vůči opotřebení. Na základě této skutečnosti byla pozornost věnována přírodním plnivům majícím charakter zemědělského odpadu s potřebným obsahem oxidu křemičitého, která vykazují značný potenciál stát se plnivy, kterými bude dosaženo zvýšení odolnosti vůči opotřebení v případě epoxidových pryskyřic. Tento poznatek byl proto dále rozpracován a je součástí předloženého řešení.

Podstata technického řešení

Podstatou technického řešení je přidání takového množství přísady charakteristického složení do standardní epoxidové pryskyřice, že po její dispergaci, homogenizaci směsi, přidání tvrdidla a následném vytvrzení takto připravené směsi je zřejmá změna koeficientu tření a opotřebení. Bylo prokázáno, že hodnoty tvrdosti a Youngova modulu pružnosti použité plněné epoxidové pryskyřice se zásadně nemění a nedochází ani ke změně charakteru původní epoxidové pryskyřice.

Příprava epoxidového pryskyřičného materiálu zahrnuje úpravu přírodního plniva organicko-anorganického původu mletím. Plnivo, které vykazuje charakteristické složení s obsahem křemíku je po procesu mletí charakterizováno svojí velikostí částic. Plnivo je možné následně standardním způsobem přidat do epoxidové pryskyřice, ve které je dispergováno a homogenizováno v takovém množství, že po dispergaci a homogenizaci takto připravené směsi, přidání tvrdidla a po následném vytvrzení této směsi je zřejmá změna koeficientu tření k nižším hodnotám a také k menšímu opotřebení epoxidové pryskyřice.

- Organicko-anorganickým plnivem epoxidové pryskyřice jsou namleté slupky charakteru zemědělského odpadu přírodního původu obsahující ve vysušeném stavu do 12-ti hmotnostních procent křemíku a to v množství 0,1 až 1,0 dsk s velikostí částic plniva v rozmezí 1 až 100 mikrometrů. Plnění epoxidové pryskyřice je vyjádřené jednotkou dsk, což znamená, že například plnění 0,1 dsk je adekvátní směsi vytvořené ze 100 g epoxidové pryskyřice, ke které se přidá 0,1 g plniva. Obdobně plnění 1,0 dsk značí, že ke 100 g epoxidové pryskyřice je přidáno 1,0 g plniva. Užitou nízkomolekulární epoxidovou pryskyřici tvoří 5,2 až 5,5 mol.kg⁻¹ epoxidových skupin, epoxidový hmotnostní ekvivalent je 182 až 192 g.mol⁻¹, hustota při 20 °C se pohybuje v rozmezí 1,16 až 1,17 g.cm⁻³ a viskozita při 25 °C je v rozsahu 12,0 až 14,5 Pa.s.
- Epoxidová pryskyřice po vytvrzení při plnění 0,1 dsk a po 20 000 třecích cyklech vykazuje hodnotu tření 0,390 oproti koeficientu tření epoxidové pryskyřice bez plniva ve výši 0,410. Úbytek hmotnosti materiálu plněné vytvrzené epoxidové pryskyřice v důsledku opotřebení je o 55 % hmotnostních menší oproti epoxidové pryskyřici bez plniva při hodnotě užití plniva 0,1 dsk a po 20 000 třecích cyklech. Rovněž tak epoxidová pryskyřice s plněním v množství 1,0 dsk po 20 000 třecích cyklech vykazuje hodnotu koeficientu tření 0,360 oproti koeficientu tření epoxidové pryskyřice bez plniva 0,410. Také úbytek hmotnosti materiálu plněné vytvrzené epoxidové pryskyřice v důsledku opotřebení je o 75 % hmotnostních menší oproti epoxidové pryskyřici bez plniva při hodnotě užití plniva 1,0 dsk a po 20 000 třecích cyklech.
- Materiál plněné epoxidové pryskyřice vykazuje po vytvrzení tvrdost podle stupnice Vickerse hodnotu v rozsahu 20 až 23 HV a modul pružnosti v rozsahu 2,5 až 3,5 GPa.
- Příprava nízkomolekulární epoxidové pryskyřice plněné organicko-anorganickým plnivem přírodního původu spočívá v tom, že se jako organicko-anorganického plniva epoxidové pryskyřice užije namletý zemědělský odpad přírodního původu obsahující ve vysušeném stavu do 12-ti hmotnostních procent křemíku. Prvé hrubé mletí slupek zemědělského odpadu se provede ve vibračním stroji s frekvencí vibrací 25 až 35 Hz osazeném jednou ocelovou koulí o velikosti průměru 20 mm po dobu 4 až 6 minut, druhé jemné mletí se provede ve shodném vibračním stroji za stejných podmínek se třemi ocelovými koulemi o velikosti průměru 3 mm po dobu 4 až 6 minut. Následuje finální ultra jemné mletí ve shodném vibračním stroji a za shodných podmínek s jednou ocelovou koulí o velikosti průměru 10 mm v kombinaci s třicetipěti korundovými koulemi o velikosti průměru 3 mm do získání částic plniva ze zemědělského odpadu přírodního původu v rozmezí od 1 μm do 100 μm. Takto získané plnivo se v požadovaném množství a bez dalších úprav vmíchá do epoxidové pryskyřice a následně se homogenizuje po dobu alespoň 5 minut při 40 až 60 otáčkách za minutu, přičemž pokud není do homogenizované směsi přidáno okamžitě tvrdidlo a nedojde k síťovací reakci, je nutné směs homogenizovat vždy před přidáním tvrdidla. Vlastní mletí zemědělského odpadu přírodního původu se provede při běžné laboratorní teplotě a bez jeho předchozího přečišťování. Zemědělským odpadem přírodního původu jsou zejména slupky rýže seté nebo části ječmene setého nebo přírodním zdrojem plniva jsou také části přesličky rolní.
- Homogenizace směsi po přidání adekvátního množství diethylentriaminu probíhá po dobu 2 až 3 minuty při 40 až 60 otáčkách za minutu načež se směs ponechá po dobu 48 hodin při běžné laboratorní teplotě a relativní vlhkosti 50 až 60 % vytvrdit, přičemž dotvrzování směsi proběhne při shodných podmínkách za dalších 7 až 10 dnů.

Přehled obrázku na výkrese

- Obr. 1 představuje grafické vyjádření hmotnostního úbytku dvou vzorků plněné epoxidové pryskyřice vůči hmotnostnímu úbytku neplněné epoxidové pryskyřice po vykonání 20 000 třecích cyklů, přičemž hmotnostní úbytek klesl z hodnoty 9,70 ± 0,35 mg u neplněné epoxidové pryskyřice na 4,00 ± 0,30 mg u pryskyřice plněné 0,1 dsk namletého plniva a na hodnotu 2,30 ± 0,15 mg u pryskyřice plněné 1,0 dsk namletého plniva.

Příklady provedení technického řešení

Příklad 1

Vzorek materiálu byl připraven z nízkomolekulární epoxidové pryskyřice a přírodního plniva charakteru zemědělského odpadu. Nízkomolekulární epoxidová pryskyřice je standardně průmyslově vyráběna reakcí bisfenolu A s epichlorhydrinem bez modifikujících složek. Obsahuje 5,2 až 5,5 mol.kg⁻¹ epoxidových skupin, epoxidový hmotnostní ekvivalent je 182 až 192 g.mol⁻¹, hustota při 20 °C se pohybuje v rozmezí 1,16 až 1,17 g.cm⁻³ a viskozita při 25 °C je v rozsahu 12,0 až 14,5 Pa.s. Epoxidová pryskyřice je standardně vytvrzována tvrdidlem na bázi epichlorhydrinu.

Přírodním plnivem byly namleté vysušené rýžové slupky s obsahem křemíku 12 % hmotnostních a velikostí namletých částic plniva, která se pohybovala v rozmezí od 10 do 50 µm. Ke 100 g epoxidové pryskyřice bylo přidáno množství 0,1 g plniva, což odpovídá plnění 0,1 dsk. Při plnění epoxidové pryskyřice 0,1 dsk plnivem připraveným z namletých rýžových slupek dochází ke snížení koeficientu tření z původní hodnoty platné pro neplněnou epoxidovou pryskyřici, která je rovna $0,410 \pm 0,014$, na hodnotu $0,390 \pm 0,010$.

U předmětné směsi došlo také ke snížení opotřebení kompaktního vytvrzeného materiálu vytvořeného z výše charakterizované epoxidové pryskyřice a plniva. Toto opotřebení je vyjádřené hmotnostním úbytkem hmoty vzorku v miligramech. Hmotnostní úbytek klesl z hodnoty $9,70 \pm 0,35$ mg u neplněné epoxidové pryskyřice na $4,00 \pm 0,30$ mg u pryskyřice plněné 0,1 dsk namletého plniva popsanych parametrů po vykonání 20 000 třecích cyklů (obr. 1).

U shora popsané vytvrzené epoxidové směsi nedošlo k zásadní změně tvrdosti materiálu, tvrdost neplněné epoxidové pryskyřice je rovna hodnotě 22 HV, tvrdost kompaktního vytvrzeného materiálu při výše uvedeném plnění se pohybuje v rozmezí 21 až 22 HV. U této vytvrzené směsi došlo také k poklesu Youngova modulu pružnosti materiálu, modul pružnosti neplněné epoxidové pryskyřice je roven hodnotě 3,4 GPa, modul pružnosti kompaktního vytvrzeného materiálu při výše uvedeném plnění se pohyboval v rozmezí 2,5 až 3 GPa.

Mletí plniva, v tomto případě rýžových slupek, které je přidáno do uvedené standardní epoxidové pryskyřice, bylo provedeno následujícím způsobem: první hrubé mletí bylo provedeno jednou ocelovou koulí o velikosti 20 mm po dobu 5 minut, druhé jemné mletí bylo provedeno třemi ocelovými koulemi o velikosti 3 mm po dobu 5 minut a finální, ultra jemné mletí, bylo prováděno jednou ocelovou koulí o velikosti 10 mm v kombinaci s třicetipěti koulemi o velikosti průměru 3 mm, vyrobených z korundu. Velikost získaných částic se pohybuje v rozmezí od 10 µm do 50 µm. Mletí plniva bylo prováděno ve vibračním stroji při běžné laboratorní teplotě. Frekvence vibrací, při kterých dochází k přeměně celých rýžových slupek v částice, je 30 Hz. Slupky nejsou před mletím přečišťovány.

Navážené množství plniva se bez dalších úprav vmíchá do epoxidové pryskyřice a následně se homogenizuje po dobu 5 minut při 40 až 60 otáčkách za minutu. Pokud není do homogenizované směsi přidáno okamžitě tvrdidlo a nenastává rozběhnutí síťovací reakce, je nutné epoxidovou směs homogenizovat opakovaně kdykoliv před přidáním tvrdidla, neboť plnivo v epoxidové pryskyřici sedimentuje.

K takto homogenizované směsi bylo přidáváno adekvátní množství tvrdidla diethylenetriaminu v množství uvedeném výrobcem použité epoxidové pryskyřice. Homogenizace směsi po přidání tvrdidla proběhla po dobu 2 až 3 minut při 40 až 60 otáčkách za minutu. Následné vytvrzování probíhá po dobu 48 hodin při teplotě 23 °C a relativní vlhkosti 50 až 60 %, doba dotvrzování směsi probíhá při stejných podmínkách po dobu dalších 7 až 10 dnů. Poté dosahuje vytvrzený materiál konečných hodnot požadovaných fyzikálních a mechanických parametrů.

Příklad 2

Vzorek epoxidového materiálu byl připraven shodně jako v příkladu 1 z nízkomolekulární epoxidové pryskyřice a z přírodního plniva charakteru zemědělského odpadu tvořeného rýžovými slupkami s následujícími charakteristikami. Epoxidová pryskyřice je standardně vytvrzována

5 tvrdidlem na bázi epichlorhydrinu.

Přírodní plnivo, namleté rýžové slupky, je charakteristické obsahem křemíku do 12 % hmotnostních a velikostí namletých částic plniva, která se pohybuje v rozmezí od 1 μm do 100 μm . Pro tento konkrétní příklad byly rýžové slupky namlety na velikost v rozsahu 1 μm až 12 μm . Ke 100 g epoxidové pryskyřice bylo přidáno množství 1 g plniva, což odpovídá plnění 1 dsk. Plnění

10 1 dsk je adekvátní směsi vytvořené ze 100 g epoxidové pryskyřice, ke které se přidá 1 g plniva. Při tomto plnění 1 dsk plniva připraveného z namletých rýžových slupek došlo ke snížení koeficientu tření z původní hodnoty platné pro neplněnou epoxidovou pryskyřici, která je rovna $0,41 \pm 0,014$, na hodnotu $0,36 \pm 0,008$.

U popsané epoxidové směsi došlo ke snížení opotřebení kompaktního vytvrzeného materiálu vytvořeného z výše charakterizované pryskyřice a plniva. Toto opotřebení je vyjádřené hmotnostním úbytkem hmoty vzorku v miligramech. Hmotnostní úbytek klesá z hodnoty $9,70 \pm 0,35$ mg u neplněné epoxidové pryskyřice na $2,30 \pm 0,15$ mg u pryskyřice plněné 1 dsk namletého plniva popsanych parametrů po vykonání 20 000 třecích cyklů (obr. 1).

U vytvrzené epoxidové směsi nedošlo ani k zásadní změně tvrdosti materiálu, tvrdost neplněné epoxidové pryskyřice je rovna hodnotě 22 HV, tvrdost kompaktního vytvrzeného materiálu při uvedeném plnění 1 dsk se pohybuje v rozmezí 21 až 23 HV. U vytvrzené směsi došlo k poklesu Youngova modulu pružnosti materiálu, modul pružnosti neplněné epoxidové pryskyřice je roven hodnotě 3,4 GPa, modul pružnosti kompaktního vytvrzeného materiálu při uvedeném plnění se pohybuje v rozmezí 2,5 až 3 GPa.

25 Mletí organicko-anorganického plniva bylo prováděno ve vibračním stroji při běžné laboratorní teplotě zcela obdobně jako u příkladu 1. Frekvence vibrací, při kterých dochází k přeměně celých rýžových slupek v částice, byla 35 Hz. Slupky nejsou před mletím přečišťovány.

Navážené množství namletého plniva přírodního původu o hodnotě 1,0 dsk se bez dalších úprav vmíchá do epoxidové pryskyřice a následně se homogenizuje po dobu 5 minut při 40 až 60 otáčkách za minutu. Pokud není do homogenizované směsi přidáno okamžitě tvrdidlo a nenastává

30 rozběhnutí síťovací reakce, je nutné epoxidovou směs homogenizovat opakovaně kdykoliv před přidáním tvrdidla, neboť plnivo v epoxidové pryskyřici sedimentuje. K takto homogenizované epoxidové směsi bylo přidáváno adekvátní množství tvrdidla diethylentriaminu v množství uvedeném výrobcem použité epoxidové pryskyřice. Homogenizace směsi po přidání tvrdidla proběhla po dobu 2 až 3 minut při 40 až 60 otáčkách za minutu. Následné vytvrzování probíhá po dobu 48 hodin při teplotě 23 °C a relativní vlhkosti 50 až 60 %, doba dotvrzování směsi probíhá při stejných podmínkách po dobu dalších 7 až 10 dnů. Poté dosahuje vytvrzený materiál požadovaných konečných hodnot fyzikálních a mechanických parametrů uvedených výše.

40

N Á R O K Y N A O C H R A N U

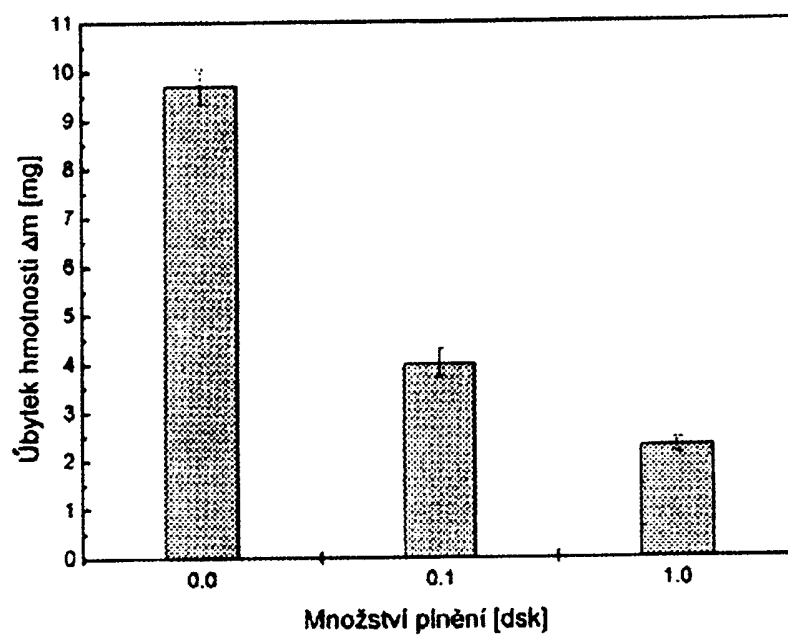
1. Epoxidová pryskyřice plněná organicko-anorganickým plnivem přírodního původu, kdy epoxidová pryskyřice obsahuje 5,2 až 5,5 mol.kg^{-1} epoxidových skupin, epoxidový hmotnostní ekvivalent je 182 až 192 g.mol^{-1} , hustota při 20 °C se pohybuje v rozmezí 1,16 až 1,17 g.cm^{-3} a viskozita při 25 °C je v rozsahu 12,0 až 14,5 Pa.s., **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že organicko-

45 anorganickým plnivem epoxidové pryskyřice jsou namleté slupky charakteru zemědělského od-

padu přírodního původu obsahující ve vysušeném stavu do 12-ti hmotnostních procent křemíku, a to v množství 0,1 až 1,0 dsk (tj. 0,1 až 1,0 g plniva na 100 g epoxidové pryskyřice) s velikostí částic plniva v rozmezí 1 až 100 mikrometrů.

- 5 2. Epoxidová pryskyřice podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že po vytvrzení materiálu plněné pryskyřice vykazuje materiál plněné pryskyřice v množství 0,1 dsk po 20 000 třecích cyklech hodnotu koeficientu tření 0,39 oproti koeficientu tření pryskyřice bez plniva 0,410.
- 10 3. Epoxidová pryskyřice podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že po vytvrzení materiálu plněné pryskyřice vykazuje materiál plněné pryskyřice v množství 1,0 dsk po 20 000 třecích cyklech hodnotu koeficientu tření 0,36 oproti koeficientu tření pryskyřice bez plniva 0,410.
- 15 4. Epoxidová pryskyřice podle nároků 1 a 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že po vytvrzení materiálu plněné pryskyřice vykazuje materiál plněné pryskyřice v množství 0,1 dsk po 20 000 třecích cyklech úbytek hmotnosti plněné pryskyřice v důsledku opotřebení materiálu menší o 55 % hmotnostních oproti pryskyřici bez plniva.
5. Epoxidová pryskyřice podle nároků 1 a 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že po vytvrzení materiálu plněné pryskyřice vykazuje materiál plněné pryskyřice v množství 1,0 dsk po 20 000 třecích cyklech úbytek hmotnosti plněné pryskyřice v důsledku opotřebení materiálu menší o 75 % hmotnostních oproti pryskyřici bez plniva.
- 20 6. Epoxidová pryskyřice podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že po vytvrzení materiálu plněné pryskyřice vykazuje tvrdost podle stupnice Vickerse v rozsahu 20 až 23 HV a modul pružnosti v rozsahu 2,5 až 3,5 GPa.
- 25 7. Epoxidová pryskyřice plněná organicko-anorganickým plnivem podle nároku 1, **v y - z n a č u j í c í s e t í m**, že zemědělským odpadem přírodního původu jsou slupky rýže seté nebo části ječmene setého nebo přírodním zdrojem plniva jsou části přesličky rolní.

1 výkres



OBR. 1

Konec dokumentu
