

# Plast Teknologi

Udvalgt sektion

# Epoxyplast

Epoxyplast er hærdeplast. I endnu ikke hærde tilstand er de enten honningfarvede, højviskose væsker eller sprøde, ravagtige faste stoffer, som smelter ved opvarmning.

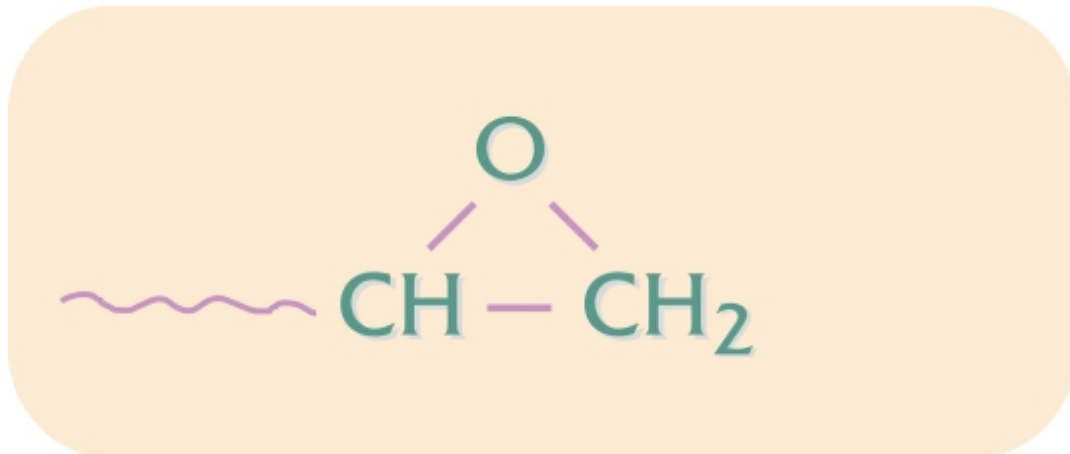
Udhærde epoxyplast er karakteriseret ved god mekanisk styrke, gode dielektriske egenskaber, god dimensionsstabilitet samt god varmebestandighed og kemikaliebestandighed. Den mest karakteristiske egenskab er imidlertid evnen til at klæbe til en bred vifte af materialer.

Epoxyharpikser forekommer i et væld af former: som plastkomponent, som støbemasse, som klæbestof, som spartelmasse, i form af laminaer, celleplast, viklede kompositmaterialer, forimprægneret fiberforstærkning og som belægning.

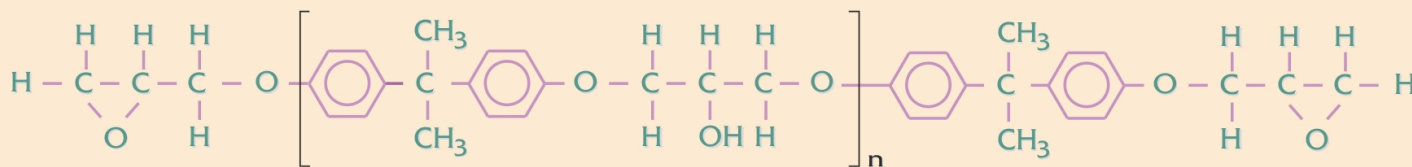
Den kemiske konfiguration, som muliggør disse harpiksers evne til at reagere med andre stoffer, og som har lagt navn til gruppen, er epoxygruppen.

Epoxygruppen kan reagere med et stort antal forskellige hærde. Reaktionsmekanismen er beskrevet i afsnittet Epoxygruppens reaktivitet nedenfor.

Stoffer, der indeholder epoxygrupper, kaldes epoxider. For at et epoxid kan hærde (reagere til et tredimensionalt netværksmolekyle), skal det indeholde mindst to epoxygrupper. Sådanne stoffer kaldes diepoxider. Det hyppigst forekommende diepoxid er DGEBA (DiGlycidylether af Epichlorhydrin og Bisphenol A), men der forekommer også novolak-typer og cycloalifatiske epoxyharpikser samt flere andre.



**Epoxygruppens kemiske konfiguration**



### Kemisk sammensætning af epoxyharpiks på basis af epichlorhydrin og bisphenol A forud for hærkning

Polymerisationsgraden  $n$  i formlen er oftest ganske lille. I tokomponent-klæbere forekommer fx  $n = 1$ . Flydende diepoxider er lavpolymerer. Ved  $n = 25$  er diepoxiderne faste stoffer, som ved anvendelse må opvarmes, så de bliver flydende, før de kan forarbejdes.

For at danne tværbindinger mellem de trådformede epoxy molekylere skal epoxyharpikser reagere med en hærder. Valget af hærder bestemmer for en stor del de forarbejdningstekniske egenskaber af blandingen og de anvendelsestekniske egenskaber af det udhærdede materiale. Molekylmassen af epoxyen har dog også betydning.

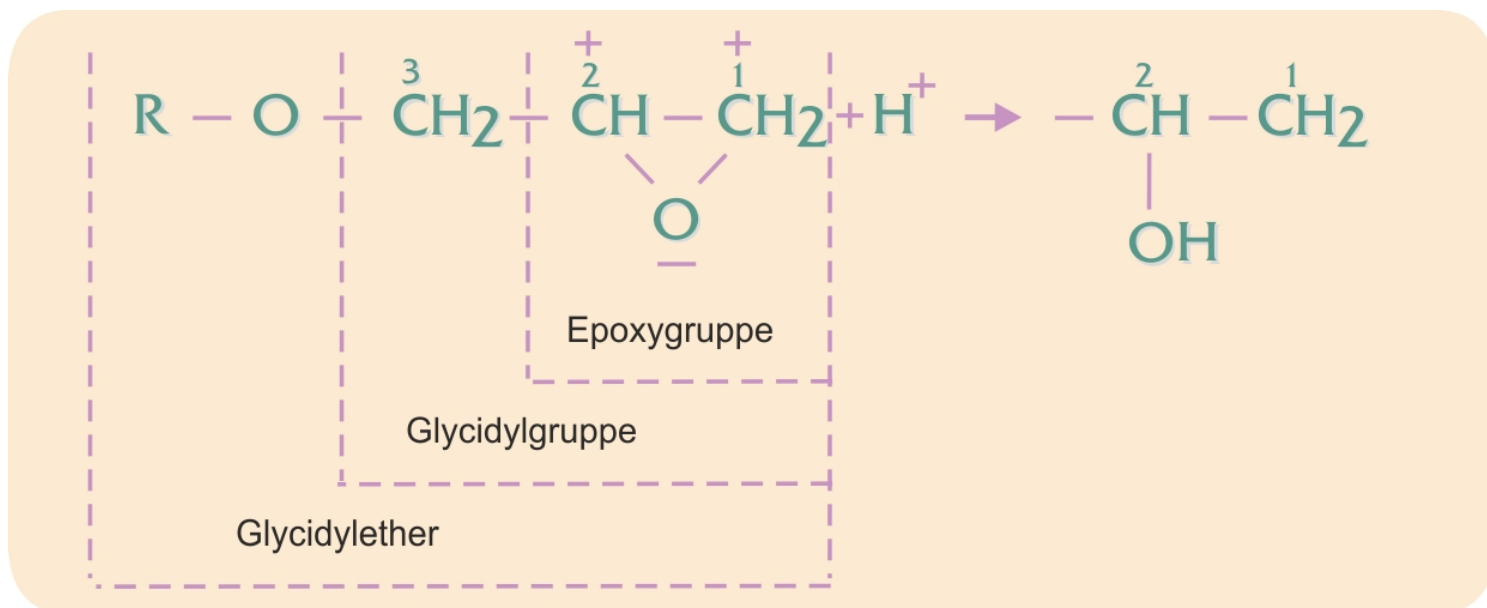
## Hærdeprocessen

Tværbindingen under hærdeprocessen sker ved polyaddition, og der dannes derfor ikke flygtige reaktionsprodukter, hvilket der gør ved polykondensation. Det er således muligt at støbe porefri emner i åbne forme (luftbobler, som kan opstå ved blanding af harpiks og hærder, fjernes ved hjælp af vakuum). Skrumningen under hærdeforløbet er mindre end ved polyesterharpikser.

## Epoxygruppens reaktivitet

Epoxyharpiksers reaktionsevne beror på den meget reaktive epoxygruppe. Epoxygruppen er en cyklisk ether med to carbonatomer og et oxygenatom. Gruppen kaldes også oxiran. De tre atomer danner en trekantet konfiguration med indbyggede, mekaniske spændinger som følge af den lille vinkel (ca.  $60^\circ$ ) mellem valensretningerne. Disse spændinger udløses, ved at ringen åbner sig.

Epoxygruppen forekommer sædvanligvis bundet som glycidylether. Epoxygruppen reagerer med stoffer, som har et mere eller mindre "aktivt" hydrogenatom. Det positivt ladede hydrogenatom forbinder sig med epoxygruppens oxygenatom, og den dannede hydroxylgruppe bindes som følge af epoxygruppens polære natur til carbonatom nr. 2.



### Epoxyhærdning

## Hærdere

Der er et meget stort antal hærdere til rådighed. De grupperer sig i følgende grupper:

- Alifatiske polyaminer
- Aromatiske polyaminer
- Syreanhydrider
- Polyamider
- Katalytiske hærdere

Ved stuetemperatur reagerer aminer hurtigt med epoxygrupper, og aminer er de almindeligste hærdere i lavtemperatursystemer. En primær amin danner med epoxygrupper en sekundær amin, mens en sekundær amin giver en tertiær amin. (Aminer klassificeres som primære, sekundære og tertiære, alt efter om et, to eller tre hydrogenatomer i ammoniakmolekylet (NH<sub>3</sub>) er erstattet med alkyl- eller arylgrupper).

Selv carboxylsyre reagerer med epoxygrupper på grund af hydroxylgruppens polaritet. Derimod er polariteten hos alkoholer hydroxylgruppe lav, og der sker først reaktion ved temperatur mellem 100 og 200 °C. Alkoholer anvendes derfor ikke som hærdere alene.

Ligesom ved de beskrevne additionsreaktioner kan epoxyforbindelser copolymeriseres ved at reagere med hinanden. Polymerisationen forstærkes under katalytisk virkning af tertiære aminer eller komplekser af bortrifluorid.

De sekundære hydroxylgrupper, som dannes i de beskrevne reaktioner, spiller en vigtig rolle ved hærdning med syreanhydrider. Syreanhydrider reagerer ikke med epoxygrupper, men danner med

epoxygrupper både estergrupper og carboxylgrupper. Anhydridhærdning sker ved højere temperatur.

## Inddeling af epoxyharpikser

Epoxyharpikser med tilhørende hærdere udgør et meget stort og kompliceret emneområde med utallige kombinationsmuligheder, og der findes ingen vedtaget inddeling af materialerne. Sædvanligvis behandles epoxyharpikser kronologisk i den orden, de er blevet lanceret i. De ældste og mest brugte epoxyharpikser er baseret på polyphenoler. De alifatiske og de cykloalifatiske kom til senere. De er vigtige i mange anvendelser, men har i lighed med nitrogenholdige epoxyforbindelser endnu ikke nået standardharpiksernes fremstillingsvolumen.

Teknisk set kan epoxyharpikserne inddeles efter det temperaturområde, som de hærdet i:

- Ved stuetemperatur
- I varme < 100 °C
- I varme > 100 °C

Den optimale hærdningstemperatur for epoxysystemer afhænger mere af, hvilke hærdere og acceleratorer der anvendes, og mindre af epoxyharpiksens opbygning.

I koldhærdende systemer anvendes i almindelighed amin- eller amidhærdere med tertiære aminer som accelerator. I systemer, som hærdet ved højere temperatur, anvendes phthalsyreanhydrid, aromatiske aminer og HET-syreanhydrid til sværtantændelige laminater (HET-syre = HexachlorEndomethylenTetrahydrophthalsyre). Over 100 °C sker hærdning med phenolformaldehyd.

Yderligere inddeling kan være i énkomponent- og tokomponentharpikser. Hærdning ved stuetemperatur sker sædvanligvis efter blanding af hærdere og harpiks, som således før hærdningen holdes adskilt fra hinanden og udgør et tokomponentsystem, sædvanligvis kaldet tokomponentharpiks.

Hærdning ved højere temperatur kan ske med énkomponentharpikser, som er blandinger af hærdere og harpiks. Blandingen er stabil ved stuetemperatur og hærdet først ved højere temperatur. Blandingen kan være et delvist hærdet system indeholdende en hærdet, som først virker ved højere temperatur. Derfor kan den delvist hærdede blanding tåle at blive lagret i en vis tid ved stuetemperatur. Sådanne systemer anvendes ved fremstilling af pressemåtter (SMC), forimprægnerede fibermaterialer (prepregs), pressemasser og støbeharpikser. SMC, prepregs og pressemasser forarbejdes og hærdet i presser mellem varme formværktøjer, og støbeharpikser hældes i en opvarmet form. Tonnagemæssigt er anvendelsen af énkomponentharpikser lille i sammenligning med tokomponentharpikser.

Efter epoxyharpiksernes kemi og egenskaber kan de inddeles således:

- Bisphenol A-diglycidyltypen (DGEBA)
- Aromatiske glycidylethere med novolak- og bisphenol F-baserede typer
- Alifatiske diglycidylethere og fortyndere
- Aromatiske diglycidylaminer (nitrogenholdige epoxyharpikser)
- Cykloalifatiske epoxyharpikser

## Egenskaber

Epoxyplast uden fyldstoftilsætning er transparente og har normalt fremragende vedhæftning til en lang række materialer, meget gode mekaniske egenskaber og elektriske isolationsegenskaber og høj kemikaliebestandighed. Epoxyplast baseret på flerfunktionelle harpikser har almindeligvis højere glasovergangstemperatur og derfor bedre varmebestandighed og kemikaliebestandighed end dem, der er baseret på bisphenol A.

Som følge af det store udvalg af hærdere, epoxymolekylernes størrelse og sammensætning samt de mange former, hvori de kan optræde, er egenskabsgrænserne meget vide.

DGEBA er standard-typer med god mekanisk styrke, hårdhed, sejhed og stivhed. Desuden har de meget fine elektriske isolationsegenskaber og fremragende kemikaliebestandighed især over for baser. Sædvanligvis kan de anvendes ved temperaturer op til 150 °C.

DGEBA-epoxyer udviser stor alsidighed med hensyn til forarbejdningmuligheder, og da udvalget af hærdere samtidigt er meget stort, betyder det, at mange specifikke egenskabskombinationer er mulige. Der forekommer koldhærdende systemer med geléringstider fra under et minut til over et døgn. Varmhærdende systemer, som er baseret på faste epoxyharpikser eller opløsninger deraf, kræver varmetilførsel for at kunne udhærdes optimalt.

I epoxy-novolakker er de molekulære tværbindinger tættere, hvilket giver sig udslag i bedre varmebestandighed og kemikaliebestandighed især over for organiske opløsningsmidler. Som ventet er klæbeevnen og sejheden reduceret, ligesom forarbejdeligheden er noget forringet. Ved forarbejdning reduceres viskositeten ved iblanding af standard-epoxid (DGEBA) eller passende fortyndingsmidler eller ved opvarmning til et halvt hundred grader.

De cycloalifatiske epoxyer udmærker sig i forhold til standard-epoxider ved lettere forarbejdelighed, større varmebestandighed, bedre elektriske og dielektriske egenskaber og fremragende vejrbestandighed. Ligesom ved novolakkerne skyldes de forbedrede egenskaber en tættere molekylstruktur. Cycloalifatiske epoxider kan variere fra lavviskose væsker til halvfaste og faste stoffer, som kan hærdes ved stuetemperatur eller – hvad der er mest normalt – ved forhøjet temperatur.

## Forarbejdningsmetoder

Epoxyharpikser forarbejdes på mangfoldige måder svarende til de mange former, de forekommer i. Konstruktive komponenter med fiberforstærkning fremstilles mest ved laminering, dvs. lagvis opbygning af todimensionale fiberprodukter, som imprægneres med epoxyblandingen forud for eller samtidigt med formgivning. Sortimentet omfatter de samme metoder, som anvendes ved fiberforstærket umættet polyester. Store vindmøllevinger fremstilles i dag mange steder ud fra prepregs.

## Anvendelseksemples

Uden forstærkningsmaterialer anvendes epoxyharpikser som klæbestof i belastede konstruktioner, som støbemasse, som spartelmasse og som slid- og korrosionsbeskyttende overfladebelægning især på stål og beton.

Epoxyplastlaminater med forstærkning af glas-, aramid- eller carbonfibre anvendes til dele til biler og fly, såsom kontrol- og samlingsfiksturer, bore-lærer, svejsefiksturer, radomer, brændstoftanke, gulve, mellemvægge samt dele til flyvinger og -kroppe. Farve og lak udgør et meget stort anvendelsesområde. Andre vigtige anvendelsesområder er reparationsmaterialer og pressemasser.

I plastindustrien ses epoxyplast anvendt til støbforme til lavtrykspressning og termoformning. I bådindustrien til alle typer af både og beklædning af træbådeskrog. Andre typiske anvendelsesområder er som isolationsmateriale i elektrisk industri, til rør og til plader til trykte kredsløb.

### Eksempler på handelsnavne på EP

Araldite (Ciba-Geigy), Bakelit (Union Carbide), Beckopox (Hoechst), DEN og DER (Dow), Epikote og Epon (Shell), Epoxin (BASF), Eurepox (Shering), Hostapox (Hoechst), Lekutherm og Levepox (Bayer), Plaskon (Allied).