

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ ÚSTAV
CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

POLYMERNÍ MATRICE NA BÁZI EPOXIDIZOVANÝCH OLEJŮ

POLYMER MATRIX BASED ON EPOXIDIZED OILS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

LUCIE KVASNIČKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. RADEK PŘIKRYL, Ph.D.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

| | | |
|-------------------------|---|----------------------------------|
| Číslo bakalářské práce: | FCH-BAK0845/2014 | Akademický rok: 2014/2015 |
| Ústav: | Ústav chemie materiálů | |
| Student(ka): | Lucie Kvasničková | |
| Studijní program: | Chemie a chemické technologie (B2801) | |
| Studijní obor: | Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016) | |
| Vedoucí práce | Mgr. Radek Přikryl, Ph.D. | |
| Konzultanti: | | |

Název bakalářské práce:

Polymerní matrice na bázi epoxidizovaných olejů

Zadání bakalářské práce:

Studium materiálů na bázi epoxidizovaných olejů jako polymerních matic z obnovitelných zdrojů. Vypracování rešerše z dané oblasti, výroba vláknového kompozitního profilu na bázi vybrané matrice a stanovení mechanických vlastností.

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2015

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Lucie Kvasničková
Student(ka)

Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

Abstrakt

Vypracovaná bakalářská práce se v teoretické části zabývá novými poznatky na poli polymerních matric na bázi přírodních olejů, druhy rostlinných olejů a jejich epoxidací. Následně se zabývá epoxidovými pryskyřicemi – zejména jejich strukturou, síťováním a vytvrzováním. Experimentální část této rešerše se zaměřuje na vytvrzování epoxidových pryskyřic aminovými tvrdidly. Testováno bylo vytvrzování epoxidizovaného sójového oleje s různými aminovými tvrdidly a také vytvrzování směsi komerčního epoxidu s epoxidizovaným sójovým olejem. Z vybraných směsí byla připravena testovací tělesa a na nich byla provedena tahová zkouška.

Abstract

The theoretical part of this bachelor thesis deals with a current state in the field polymer matrix based on vegetable oils and their epoxidation. Subsequently it deals with epoxy resins – particularly their structure, crosslinking and a curing. The experimental part of this research focuses on the amine curing of epoxy resins. A curing of epoxidized soybean oil with various amine curing agents was tested and also a curing of a blend containing commercial epoxy resin and epoxidized soybean oil. Testing pieces were prepared from selected mixtures and a tensile test was performed on them.

Klíčová slova

Polymerní matrice, vytvrzování, epoxidace, epoxidové pryskyřice, epoxidizovaný olej.

Keywords

Polymer matrix, curing, epoxidation, epoxy resins, epoxidized oil.

Citace

KVASNIČKOVÁ, L. *Polymerní matrice na bázi epoxidizovaných olejů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 35 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Radek Přikryl, Ph.D..

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování

Chtěla bych moc poděkovat vedoucímu své bakalářské práce Mgr. Radku Přikrylovi, Ph.D. a Ing. Přemyslu Menčíkovi za jejich ochotu, odbornou a pohotovou pomoc, cenné připomínky, pevné nervy a čas, který mi věnovali během mé práce.

Obsah

| | |
|--|----|
| Úvod | 6 |
| Teoretická část..... | 7 |
| 1. Základní pojmy | 7 |
| 1.1. Polymery | 7 |
| 1.1.1. Význam polymerů | 7 |
| 1.1.2. Biopolymery | 7 |
| 1.1.3. Biodegradabilita polymerů | 8 |
| 2. Polymerní matrice kompozitu | 8 |
| 2.1. Typy pryskyřic | 9 |
| 3. Epoxidové pryskyřice..... | 10 |
| 3.1. Klasifikace epoxidových pryskyřic..... | 10 |
| 3.2. Síťování..... | 10 |
| 3.3. Vytvrzování..... | 11 |
| 3.3.1. Vytvrzovací postupy..... | 12 |
| 3.4. Tvrdidla..... | 12 |
| 3.4.1. Reakce s polyaminy | 13 |
| 4. Rostlinné oleje..... | 13 |
| 4.1. Druhy rostlinných olejů využívaných v průmyslu..... | 14 |
| 4.1.1. Lněný olej..... | 14 |
| 4.1.2. Ricinový olej..... | 14 |
| 4.1.3. Tungový olej..... | 15 |
| 4.1.4. Sójový olej..... | 15 |
| 4.1.5. Slunečnicový olej | 15 |
| 4.1.6. Kokosový olej..... | 15 |
| 4.1.7. Světlicový olej | 15 |
| 4.1.8. Karanjový olej | 16 |
| 4.1.9. Olej Lesquerella..... | 16 |
| 5. Syntéza EVO pryskyřic | 16 |
| 5.1. Epoxidace za použití kovového katalyzátoru | 16 |
| 5.2. Halogenhydridová epoxidace..... | 16 |

| | |
|--|----|
| 5.3. Epoxidace přes molekulární kyslík | 16 |
| 5.4. In-situ epoxidace | 16 |
| 6. Ekonomická stránka výroby epoxidizovaných rostlinných olejů | 17 |
| 7. Modifikace | 18 |
| Experimentální část | 19 |
| 1. Materiály | 19 |
| 1.1. Epoxidizovaný sójový olej..... | 19 |
| 1.2. Tvrdidla..... | 20 |
| 1.2.1. Bis(hexamethylen)triamin | 20 |
| 1.2.2. Bis(3-aminopropyl)amin | 20 |
| 1.2.3. Diethylentriamin | 20 |
| 1.2.4. Komerční epoxidová pryskyřice BSI Epoxy Mid-Cure 15 | 20 |
| 1.3. Katalyzátor | 21 |
| 1.3.1. Kyselina trifluoroctová | 21 |
| 1.4. Další | 21 |
| 1.4.1. Lukopren..... | 21 |
| 2. Stanovení mechanických vlastností - tahová zkouška | 21 |
| 3. Výsledky a diskuze..... | 23 |
| 3.1. Reakce ESO s různými tvrdidly..... | 23 |
| 3.2. Směs ESO s komerčním epoxidem..... | 23 |
| 3.3. Mechanické vlastnosti..... | 24 |
| Závěr..... | 27 |
| Literatura | 28 |
| Seznam obrázků | 34 |
| Seznam tabulek a grafů | 35 |

Úvod

Poptávka po nových materiálech je podnětem k rozsáhlým průzkumům obnovitelných zdrojů. Zvyšující se náklady na ekologickou likvidaci plastových odpadů a potenciální nebezpečí z jejich spalování vede ke zvyšujícím se obavám o životní prostředí, což iniciuje k výzkumu a vývoji biodegradabilních polymerních materiálů [1].

Epoxidované rostlinné oleje nabízejí relativně nenákladný obnovitelný materiál, který je vhodný pro mnoho průmyslových aplikací, protože sdílejí některé charakteristické vlastnosti shodné s konvenčně používanými epoxidovými termosety na bázi ropy. Velký zájem o epoxidové pryskyřice pramení z univerzálnosti epoxidové skupiny, což vede k široké škále chemických reakcí a následné výrobě produktů s užitnými vlastnostmi [2].

Epoxidace patří mezi jednu z nejdůležitějších funkčních reakcí na dvojně vazbě mezi atomy uhlíku mastných kyselin rostlinných olejů. Této funkcionalizace lze dosáhnout přes ekologicky šetrné procedury, mezi které patří například chemická oxidace s peroxidem vodíku nebo enzymatická oxidace [3, 4].

Epoxidová skupina, jinak označována jako oxiranový kruh, je vysoce reaktivní a podléhá reakcím otevírajícím oxiranový kruh. Pohotově se štěpí při alkoholýze v polyolech za přítomnosti alkoholů nebo thiolů a při hydrolýze za přítomnosti kyselého katalyzátoru. Při hydrogenaci produkuje polyoly.

Epoxidované oleje se připravují z velkého množství rostlinných olejů jako například ze slunečnicového, lněného, sójového a ricinového oleje [5, 6], ačkoliv většina těchto produktů v případě použití jako epoxidové pryskyřice projevuje špatné mechanické vlastnosti, které limitují jejich upotřebení. Epoxidové pryskyřice připravené z rostlinných olejů se používají ve spojení s průmyslovými epoxidovými pryskyřicemi ke snížení viskozity a ke zvýšení molekulové hmotnosti [7].

Tyto pryskyřice jsou jednoduše vytvrditelné širokým spektrem chemikálií jako di/polyaminy, di/polykyselinami, di/polythioly, a di/polyfenoly bez tvorby těkavých látek nebo vedlejších produktů. Epoxidové pryskyřice jsou chemicky kompatibilní s jinými materiály. Snadno přilnou i k vlhkým povrchům, což je činní zvláště vhodné pro použití jako pojiva v kompozitních materiálech [2].

Po desetiletí byla vysoká pevnost epoxidových pryskyřic jedním z hlavních důvodů pro jejich použití jako nátěry, barvy a lepidla. Jejich jedinečná kombinace vlastností spolu s vynikající všestranností a přijatelnou cenou z nich utvořila často volený materiál pro mnoho aplikací. Hořlavost tohoto materiálu je jeho velkou nevýhodou. Retardace hoření je realizována začleněním zpomalovačů hoření, mezi které patří trichlorfenylfosfin a oxid molybdenu nebo rovnou vyrobením epoxidu s látkou snižující hořlavost [2].

Potenciální využití epoxidovaného rostlinného oleje se začalo realizovat v průmyslových aplikacích, díky zvyšujícím se snahám o vyrobení produktu s přidanou hodnotou rostlinného oleje z obnovitelných zdrojů [8].

Teoretická část

1. Základní pojmy

1.1. Polymery

Polymery jsou makromolekulární látky, které se skládají z molekul o velké molekulové hmotnosti a jsou navzájem spojeny kovalentními vazbami. Obsahují jednu nebo více jednoduchých, opakujících se jednotek s identickou základnou - merem, přičemž přidání pár jednotek nezmění vlastnosti látky.

Monomery jsou malé molekuly o nízké molekulové hmotnosti a vhodné chemické struktuře, které slouží jako surovina pro výrobu polymerů. Jsou schopné zformovat opakující se jednotky a obvykle reagují v přítomnosti katalyzátoru nebo iniciátoru, aby utvořili polymer.

1.1.1. Význam polymerů

Polymery nabízejí velké množství vlastností včetně tvarové přizpůsobivosti, díky čemuž je jejich užití obrovské v porovnání s jinými kategoriemi materiálů, jako jsou například kovy a keramika.

Význam a užitná hodnota polymerů je demonstrována následujícími fakty:

- Vykazují univerzálnost ve struktuře, a tudíž i ve svých vlastnostech. Například polyurethany mohou být získány jako pěna, termoplast, elastomer, pryskyřice, lepidlo nebo těsnicí materiál v závislosti na kompozici jejich složek a podmínkách polymerace.
- Množství energie, která je potřebná k jejich zpracování, je malá z důvodu nízké teploty tání a měknutí polymerů a také díky jejich možnosti snadného rozpuštění v různých rozpouštědlech.
- Mají nízkou hustotu oproti kovům a keramice.
- Mohou být masově vyráběny v krátkém časovém měřítku. Jsou univerzální ve vztahu k polymeraci a výrobním technikám.
- Z důvodu dlouhého řetězce a organické povahy polymerů mají možnost velkého množství sekundárních interakcí, čímž mohou být jednoduše dekorovány [2].

1.1.2. Biopolymery

Biopolymery jsou biologicky získané makromolekuly. Jsou tvořeny mnoha opakujícími se stejnými nebo podobnými jednotkami navzájem spojenými kovalentními vazbami, kterými zformují dlouhé řetězce. Výzkumníci rozšířili definici biopolymerů a označili je za *produkty, které jsou založené na zemědělsky obnovitelných surovinách, které jsou schopné se chovat jako konvenční plasty v produkci a využití, ale jsou rozložitelné mikrobiálními procesy po zlikvidování* [2]. Jiní autoři uvádějí, že biopolymer musí mít alespoň jednu z těchto uvedených vlastností, například bioPET, který je vyroben z obnovitelných zdrojů, ale rozložitelný není.

1.1.3. Biodegradabilita polymerů

Biodegradabilní polymery jsou degradovány přirozeně se vyskytujícími se mikroorganismy, jako jsou houby, bakterie a řasy. Kompostovatelný polymer podléhá degradaci biologickými procesy během kompostovacího procesu za rozkladu na CO₂, H₂O, anorganické sloučeniny a biomasu stejnou rychlostí jako jiné kompostovatelné materiály, ale nezanechávají žádné toxické zbytky v životním prostředí. Všechny biopolymery jako jsou polypeptidy, celulóza, polysacharidy, chitin a přírodní kaučuk jsou biologicky rozložitelné za atmosférických podmínek. Většina polymerů získaných z biologických systémů jsou biologické produkty, jako jsou rostlinné oleje, které jsou biodegradabilní.

Polymery na bázi rostlinných olejů mohou být kompletně nebo částečně biodegradabilní. Jejich schopnost biodegradability závisí na jejich ostatních složkách. Většina biodegradabilních polymerních matric je odvozena od zemědělských produktů jako jsou například mikrobiální polymery (polyhydroxyalkanoáty, PHA) nebo od extraktů z rostlin (škrobu a celulózy, jako je například karboxymethylová celulóza; CMC). Některé syntetické biodegradabilní polymery jsou také produkovány z přírodních monomerů jako z polymléčné kyseliny (PLA) nebo syntetizované konverzí ropy, kam patří polykaprolaktony (PCL) [9]. V současné době se dostává polymléčné kyselině velké pozornosti jako nejvíce inovativní alternativy ke konvenčním polymerům na ropném základu. PLA je intenzivně zkoumána díky své šetrnosti k životnímu prostředí, biokompatibilitě, udržitelnosti a užitečným jak fyzikálním, tak i mechanickým vlastnostem [10].

2. Polymerní matrice kompozitu

Matrice slouží především k zabezpečení geometrického tvaru výsledného kompozitu, přenosu sil a ochraně vláken, tudíž přenese namáhání na vlákna a z vláken na vlákno. Také chrání vlákna před atmosférickými vlivy okolí. Dělí se na dvě hlavní skupiny. Jedná se o termoplasty a termosety.

Termosetové polymery jsou nejčastějším používaným typem matrice. Využívají se běžně v inženýrských konstrukcích, protože vykazují potřebné mechanické vlastnosti, které je předurčují pro tyto aplikace [11]. Mezi v průmyslu nejběžněji používané termosetové polymery patří nenasycené polyestery, epoxidy, fenolické pryskyřice a vinylestery.

Pro zajištění kvality kompozitu je hlavní zabezpečení adheze na fázovém rozhraní matrice-vlákno. Pro dosažení lepší fyzikální a případně chemické vazby mezi vláknem a matricí se nanese na vlákno apretace vhodná pro určitý druh matrice. Apretace je pracovní postup, při kterém se vykonává konečná úprava samotného vlákna k dosažení s matricí kompatibilního povrchu. Aby vlákno bylo plně smočeno matricí a nevyskytovali se bubliny, matrice musí mít vhodnou viskozitu a povrchové napětí.

Ze začátku se pro kompozitní materiály využívaly skoro výlučně nenasycené polyesterové nebo epoxidové pryskyřice. Používaly se především proto, že v jejich výchozím stavu jsou tekuté i při pokojové teplotě, díky čemuž umožňují relativně snadnou impregnaci vláken a jednoduché smíchání s aditivou před vytvrzením [12].

Také jejich viskozita, i když jsou tekuté, je o několik řádů nižší než viskozita taveniny termoplastů. Toto všechno jsou důvody, které umožňují jejich snadnější zpracování.

Termosetické pryskyřice se jsou tvrzeny za přidání katalyzátoru a urychlovače, případně dodáním energie například ve formě tepla nebo záření, díky čemuž kompozit získá své konečné vlastnosti. Modifikační přísady slouží ke zlepšení houževnatosti materiálu. Výhodou termosetů oproti termoplastům je právě jejich houževnatost. Málo termoplastových kompozitů dosahuje obdobných hodnot tuhosti, tepelné odolnosti a odolnosti proti chemickým vlivům jako termosety [13].

Mezi další přednosti termoplastů patří jejich způsob zpracování. Netýká se jich celý chemický proces, který by ovlivnil produkt, ale jen roztavení a následné ztuhnutí. V roztavené fázi dojde k prosycení vláken termoplastem, což je díky jejich vyšší viskozitě daleko složitější než prosycení termosetovými pryskyřicemi.

Díky tomuto faktu jsou používána zařízení, která slouží k urychlení prosycování díky působení vnějších sil. Tento způsob prosycení ale neprobíhá v tekutém stavu jako u termosetů u samotného zpracovatele, nýbrž k němu dochází již v samotném výrobním postupu.

2.1. Typy pryskyřic

- **Nenasycené polyesterové pryskyřice** – jedná se o kopolymer tvořený směsí nenasycených karbonových kyselin a minimálně jedné další složky, kterou může být například alkohol.

Pryskyřice bývá nejčastěji rozpuštěna ve styrenu, kde při vytvrzování dochází k radikálové kopolymeraci styrenu a polyesteru na jeho funkčních skupinách a tím vytvoření sítě a tedy jejímu vytvrzení.

- **Vinylesterové nebo fenylakrylátové pryskyřice** – jsou z fenylových nebo fenylenových derivátů, jako koncovou skupinu řetězce mají esterifikovanou kyselinu akrylovou.

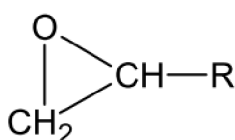
Pryskyřice je rozpuštěna stejně jako nenasycené polyesterové pryskyřice ve styrenu.

- **Epoxidové pryskyřice** – obsahují epoxidové skupiny nezbytné k vytvrzení.
- **Fenolické pryskyřice** – vyrábějí se kondenzací fenolů a vodných roztoků aldehydů.
- **Metakrylátové pryskyřice** – jsou vyráběny ze směsi polymerních a monomerních esterů kyseliny metakrylové.
- **Izokyanátové pryskyřice** – obsahují izokyanátové skupiny potřebné k vytvrzení [13].

3. Epoxidové pryskyřice

Epoxidové pryskyřice jsou sloučeniny, které mají ve svém řetězci epoxidovou neboli oxiranovou skupinu. Tato skupina se vyznačuje vysokou reaktivitou a otevírá se působením velkého počtu látek. Výsledkem jejich vytvrzení jsou produkty s dobrými mechanickými a elektrickými vlastnostmi, díky kterým našly EP upotřebení v zapouzdřovacích materiálech, lepidlech a pojivech. Při vytvrzování EP nedochází k uvolnění vedlejších produktů. Velikost smrštění se pohybuje okolo 2 %, tudíž je vhodné použití EP pro výrobky, u kterých je požadována přesná velikost. Tyto pryskyřice mají nejlepší přilnavost ke skleněné výztuži oproti nenasyceným polyesterovým a vinylesterovým pryskyřicím. Mezi jejich velké výhody neodvratně patří odolnost vůči vodě, roztoků alkáliím a i kyselinám [12].

Při síťování s různými tvrdidly jako např. anhydridy, aminy a thiole vytvářejí EP trojrozměrnou strukturu, která je základem jejich chemické odolnosti. Nejčastější tvrdidla jsou na bázi aminů, se kterými se nejvíce používá EP na bázi bisfenolu A [14].

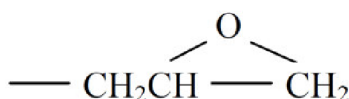


Obrázek 1 Oxiranová skupina

3.1. Klasifikace epoxidových pryskyřic

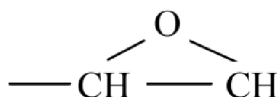
Epoxidové pryskyřice se dělí na 2 hlavní podskupiny:

- **Glycidylóvá (2,3-epoxypropylóvá) skupina** – připravená reakcí epichlorhydrinu s vhodným materiálem.



Obrázek 2 Glycidylóvý epoxid

- **Skupina obsahující epoxidové skupiny vzniklé epoxidací nenasycených sloučenin.**



Obrázek 3 Epoxid připravený z nenasycených sloučenin

3.2. Síťování

Chemická analýza zesíťované struktury je velmi obtížná, neboť se jedná o složitou síť amorfních polymerů. FTIR a NMR jsou v podstatě jediné možné použitelné metody. Struktura a vlastnosti 3D zesíťované sítě je úzce spojena s podmínkami procesu vytvrzování.

Za schůdnou cestu při tvorbě materiálových struktur podle požadovaných vlastností matrice se nedávno stala molekulová simulace. Její přínos je ve schopnosti „předpovězení“ struktur a makroskopických vlastností [15]. Atomová molekulární dynamická simulace byla využita Tackem a Fordem v předpovědi vlastností pryskyřice Epon 862 zesíťované tvrdidlem na aminovém základu DETDA [16].

Li a Strachan vytvořili epoxidový systém za použití molekulové simulace a zkoumali mechanické a termální vlastnosti v závislosti na stupni konverze, teplotě a deformaci [17]. Zhul a kol. simuloval vztah mezi deformačním napětím a Youngovým modulem pružnosti pro termosetové polymery [18]. Prozatím však není k dispozici žádné porovnání výsledků z molekulové simulace a experimentálních dat pro amin-epoxidové vytvrzovací reakce a tím i vytvoření vodítka pro navrhování matric z epoxidových pryskyřic. Zatím je známý pouze vytvrzovací proces, který je potřebný k formaci vysoce zesíťovaného makromolekulárního systému probíhajícího přes otevření oxiranového kruhu [19].

Vytvrzovací reakce je běžně termálně indukovaná. Modifikace teplotního cyklu během vytvrzovacího procesu poskytuje kontrolu růstu 3D sítě a v důsledku toho i molekulární architekturu [20]. Struktura molekulové sítě velmi ovlivňuje fyzikální vlastnosti matrice a následně i kompozitního materiálu [21, 22], díky čemuž i mírná modifikace chemické struktury aminového tvrdidla má za následek značnou změnu ve vlastnostech vytvrzené epoxidové pryskyřice [23].

3.3. Vytvrzování

Vytvrzování je podstatným faktorem při zpracování pryskyřic. Teoreticky je pryskyřice vytvrzena až po zreagování veškerých reaktivních skupin. Tvorba vazeb může být překryta tepelným rozkladem [12]

V praxi neexistuje metoda, která je vyloženě vhodná pro přímé kvalitativní určení počtu a rozdělení míst vhodných pro zesíťování. V běžné praxi se využívá metoda diferenciální snímací kalorimetrie (DSC). Touto metodou se získají hodnoty popisující stupeň konverze. Pro praktické použití je ale důležitějším údajem popis chování materiálu při různých podmínkách jako například za zvýšené teploty nebo při chemickém nebo mechanickém namáhání.

Nejvyšší možná teplota skelného přechodu značí úplné vytvrzení pryskyřice. Epoxidové pryskyřice lze vytvrzovat buď za pokojové teploty, nebo za zvýšené teploty. Samotné vytvrzení za pokojové teploty je poměrně zdlouhavý proces, který může trvat od několika hodin až po několik dnů.

Pokud EP přebírá funkci adheziva ve velkých dílcích, tak se tato doba nemusí zkracovat, ale jestliže se používá v plně automatizované výrobě, tak se snižuje přidáním různých urychlovačů, katalyzátorů a iniciátorů vytvrzování. Tímto způsobem je možno snížit dobu tvrzení od dnů až k několika hodinám případně i minutám.

Při průmyslovém vytvrzování epoxidových pryskyřic, které mají teplotu skelného přechodu podstatně vyšší než je pokojová teplota a jsou určeny pro vláknové kompozity, se postupuje ve dvou krocích. V prvním kroku dojde ke gelaci pryskyřice, tudíž nedojde k jejímu úplnému vytvrzení. V druhém kroku se EP zpracovává tak, aby dosáhla konečného požadovaného

stavu. Další výhodou použití právě EP je možnost jejich setrvání ve stavu částečného vytvrzení. Epoxidové pryskyřice jsou schopné v tomto stavu setrvat po dobu několika týdnů až měsíců bez ztráty jakýkoliv vlastností. Jsou v tomto stavu lehce manipulovatelné.

K dotvrzení stačí už jen použití vyšší teploty v rozmezí mezi 120 – 230 °C. Právě tato vlastnost se využívá při výrobě impregnovaných výztuží.

Na rozdíl od styrenu u vinylesterových a nenasycených polyesterových pryskyřic je pro epoxidové pryskyřice charakteristické, že jejich vytvrzení může být provedeno několika způsoby. Jejich vhodnost závisí na finálním použití produktu, protože tvrdidlo zásadně ovlivňuje fyzikálně chemické vlastnosti [13].

3.3.1. Vytvrzovací postupy

- **polyadice** – probíhá na epoxidových skupinách a polymeračním činidlem jsou sloučeniny s volnými vodíkovými atomy. Jedná se o reakce na koncových skupinách. Proton se uvolní z jedné skupiny a zanechá na ní volný elektronový pár.
- **polykondenzace** – probíhá na přítomných hydroxylových skupinách. V rychlém sledu probíhá kondenzace dvou a více funkčních monomerů za vzniku makromolekuly. Při této reakci dochází k odštěpení nízkomolekulární látky, vody.
- **polymerace epoxidových skupin** – odehrává se zejména při vytvrzování polyaminy a anhydridy polykarboxylových kyselin [24].

3.4. Tvrdidla

Epoxidová tvrdidla lze rozdělit na polyadiční a polymerační dle toho, zda se při vytvrzování stávají nebo nestávají součástí sítě. Tato klasifikace velmi málo souvisí s reakčním mechanismem při vytvrzování, protože např. polymerační tvrdidla ve většině případů reagují adičním mechanismem. Polyadiční tvrdidla obsahují většinou reaktivní vodíky, které se při reakci připojují na epoxidový kyslík za tvorby skupiny –OH v poloze α k poloze uhlíku epoxidové skupiny, na který se připojil zbytek molekuly po odštěpení vodíku [25].

Nejpoužívanější polyadiční tvrdidla:

- polyaminy
- polyamidy
- dikyandiamidy
- polykyseliny
- polysulfidy
- polyfenoly
- anhydridy

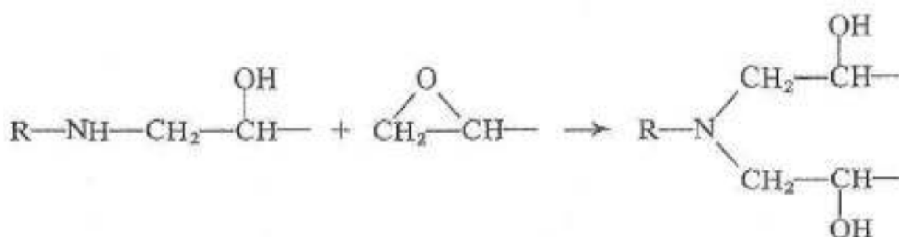
3.4.1. Reakce s polyaminy

Vytvrzování primárními a sekundárními alifatickými polyaminy probíhá za pokojové teploty. Reakce probíhá za vzniku hydroxylové a sekundární aminoskupiny podle schématu:



Obrázek 4 Reakce primárního aminu s oxiranovou skupinou [24]

Vzniklá sekundární aminoskupina dále reaguje s epoxidovou skupinou za vzniku terciální aminoskupiny:



Obrázek 5 Reakce sekundárního aminu s oxiranovou skupinou [24]

Epoxy-aminové systémy jsou velmi důležité materiály matric kompozitů [26]. Navrhování epoxy-aminových matric, jejichž konečné vlastnosti jsou vhodné pro využití v kompozitních materiálech využívaných ve vesmíru, je středem zájmu mnoha výzkumů [27].

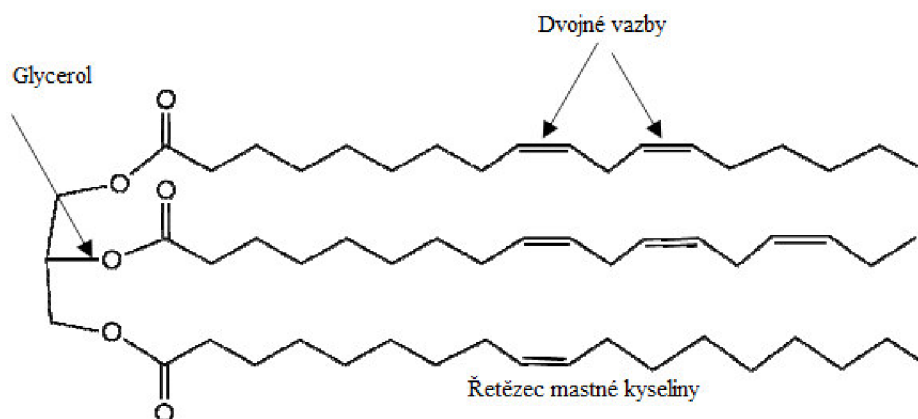
Díky nízké stabilitě polyaminů na vzduchu se někdy používají adukty reakce polyaminů s nízkomolekulární epoxidovou pryskyřicí. Amin se použije v nadbytku, aby vznikl řetězec s aminovou skupinou na konci [12]. Adukt jsou produkty adiční reakce mezi molekulami, které si ve vzniklém komplexu ponechávají svou individualitu.

Aromatické polyaminy jako tvrdidla poskytují vytvrzené produkty s vyšší tvarovou stálostí za tepla, vyššími mechanickými pevnostmi, lepšími elektroizolačními vlastnostmi a lepší odolností proti chemikáliím.

4. Rostlinné oleje

Aktivní místa přítomná v molekulách rostlinných olejů – dvojně vazby, allylové atomy uhlíku a esterové skupiny – mohou být modifikovány za účelem výroby různých typů pryskyřic jako epoxidizovaných rostlinných olejů (EVO). EVO jsou vyráběny začleněním atomu kyslíku na dvojnou vazbu, čehož může být dosaženo různými metodami. Optimalizace epoxidace sójového oleje byla intenzivně studována v publikaci [28].

Rotlinné oleje jsou složeny z triglyceridových molekul. Triglyceridy jsou také známé pod názvem triacylglyceroly (TAG). V rostlinném oleji jsou molekuly glycerolu propojeny ke třem řetězcům mastných kyselin nasycených a nenasycených mastných kyselin. Nasycené mastné kyseliny obsahují jen jednoduché vazby mezi molekulami uhlíku, ale nenasycené mastné kyseliny obsahují dvojně nebo trojně vazby mezi dvěma uhlíkovými atomy [8].



Obrázek 6 Obecná struktura triacylglycerolu [11]

Epoxidizovaný rostlinný olej má dobré výhledy do budoucna, protože bylo zjištěno, že je jej možné použít jako obnovitelný biomateriál. Se zvyšujícími se obavami o životní prostředí a omezenými dodávkami ropy a fosilních paliv se zvyšuje důležitost epoxidizovaných rostlinných olejů [28]. Epoxidizované rostlinné oleje mají epoxidový kruh ve svém základním řetězci a jsou flexibilní a elastické, když jsou zpracovány s termosetickými a termoplastickými polymery za přítomnosti vhodného vytvrzovacího činidla. Díky těmto speciálním vlastnostem epoxidizovaného rostlinného oleje je schopen nahradit ftaláty, které jsou na ropném základu.

4.1. Druhy rostlinných olejů využívaných v průmyslu

4.1.1. Lněný olej

Lněný olej se řadí mezi vysychavé oleje. Jedná se o nejvíce používaný olej do laků a barev. Indie, Argentina, Severní Amerika, Kanada a Rusko jsou země, které patří mezi hlavní producenty lněného oleje. Získává se z lněných semen a je jedním z nejvíce nenasyčených rostlinných olejů. Má dobré smáčecí vlastnosti na železnatých površích. Mezi nevýhody patří jejich použití do některých typů barev, které jsou na vzduchu vysychavé a vypálené, protože mají tendenci žloutnout, z důvodu obsahu vysokého podílu kyseliny linolové. Díky této skutečnosti je používání tohoto oleje a jeho pryskyřic omezeno na exteriérové laky, ale dá se použít do laků určených do interiéru, pokud není barevná stálost tolik důležitá. Lněný olej splňuje více požadavků pro použití do ochranných povlaků než kterýkoliv jiný olej, a proto se používá jako pojivo do průmyslových ochranných nátěrů.

4.1.2. Ricinový olej

Ricinový olej se získává ze semen *Ricinus comunis*, který se vyskytuje v Indii, Brazílii, Jižní Americe, Rusku, USA, Číně a v Mexiku. Je jedním z mála téměř čistých zdrojů přírodního glyceridu (esteru glycerolu s vyššími mastnými kyselinami). Surový ricinový olej je nevysychavý, díky čemuž je využíván jako změkčovadlo laků, brašnářský lak a do podobných přípravků. Je kompatibilní s velkým množstvím přírodních a syntetických pryskyřic, polymerů a vosků. Dehydratace surového ricinového oleje jej změní z nevysychavého na

vysychavý a dehydratovaný ricinový olej (DCO) se pohybuje vlastnostmi mezi lněným olejem a tungovým olejem s ohledem na čas sušení a odolností proti vodě a alkáliím. Využívá se při výrobě průmyslových pryskyřic a laků. Ricinový olej na bázi polyesteru se používá jako pojivo do průmyslových nátěrových hmot.

4.1.3. Tungový olej

Tungový olej se získává z ořechů dvou stromů, *Aleurites fordii* a *Aleurites montana*. Tento olej, původně získaný z Číny, je také znám jako „dřevěný olej“, který je teď pěstován v USA, Argentíně, Číně a v jihovýchodní části Indie. Je pro něj charakteristická přítomnost kyseliny α -eleostearové. Tungový olej má vyšší viskozitu než běžné rostlinné oleje. Tento druh oleje je tak cenný v moderní výrobě laků, díky jeho unikátní rychlosti vysychání, excelentní odolnosti proti vodě a také dobré odolnosti proti chemikáliím a alkáliím. Jeho nevýhodou je tendence zvráskovatění po vysušení, díky čemuž je nahrazován DCO, lněným a sójovým olejem.

4.1.4. Sójový olej

Sójový olej je původem z Číny, ale v současné době se pěstuje po celém světě. Je jedním z nejdůležitějších rostlinných olejů, pokud jde o množství vyrobeného a použitého oleje při výrobě průmyslových pryskyřic. Jedná se o jedlý polovysychavý olej. Jeho hlavní výhodou je to, že nežloutne, což je způsobeno nízkým obsahem linolové kyseliny. Sójový olej je vhodný ke smíchání s jinými oleji k výrobě domácích barev, laků a různých syntetických krycích nátěrů. Používá se při výrobě průmyslových a automobilových maziv, jakož i do různých průmyslových pryskyřic. Jeho modifikace na epoxidizovaný sójový olej (ESO) je obecně používaná jako změkčovadlo PVC [12].

4.1.5. Slunečnicový olej

Slunečnicový olej byl původně získán ze Severní Ameriky a postupem času se začal pěstovat v Rusku, Argentíně, Francii, Číně a Indii. Je to polovysychavý olej, který má menší tendenci ke žloutnutí než lněný olej, ale na druhou stranu schne pomaleji. Tepelně zpracovaný slunečnicový olej je dobře srovnatelný s lněným olejem s ohledem na jeho použití. Výhodou tohoto oleje dobrá retence barvy.

4.1.6. Kokosový olej

Kokosový olej je jedlý, nevysychavý olej získaný z kopry, což je bílé jádro kokosového ořechu. Kokosy rostou v Indonésii, Indii, Malajsii, Africe, Americe, na Srí Lance a Filipínách.

4.1.7. Světlicový olej

Mezi hlavní producenty tohoto oleje patří USA, Mexiko, Indie, Austrálie a Evropa. Jedná se o polovysychavý olej, který schne lépe než olej sójový. Nepodléhá žloutnutí při vysoušení a to i za podmínek extrémní expozice. Světlicový olej se používá úspěšně spolu s tungovým olejem jako domácí nátěrová barva. Nejlépe se hodí k výrobě nežloutnoucích barev. Může nahrazovat sójový olej v polyesterových pryskyřicích.

4.1.8. Karanjový olej

Olej Karanja se získává z indického buku, který se vyskytuje v pobřežních oblastech Indie, lisováním za studena. Je to nejedlý a nevysychavý olej, který se používá při přípravě různých průmyslových pryskyřic.

4.1.9. Olej Lesquerella

Tento olej se získává z rostlin, které rostou v západní Arizoně. Tvrdá semena se skořápkou produkují olej, který obsahuje 51 % kyseliny Lesquerella, 20 uhlíkatých nenasycených mastných kyselin s hydroxylovou skupinou [2].

5. Syntéza EVO pryskyřic

K dispozici jsou čtyři zavedené a uznávané metody, které umožňují přeměnu rostlinných olejů na epoxidované polymerní pryskyřice. Jedná se o epoxidaci organickými nebo anorganickými peroxidy za použití přechodného kovu jako katalyzátoru, epoxidaci pomocí halogenhydridů, epoxidaci přes molekulární kyslík a epoxidaci *in-situ* s perkarboxylovou kyselinou.

5.1. Epoxidace za použití kovového katalyzátoru

Epoxidace s organickými nebo anorganickými peroxidy zahrnuje katalyzátor přechodného kovu jako například nitrilový peroxid vodíku [29].

5.2. Halogenhydridová epoxidace

Epoxidace pomocí halogenhydridů ohrožuje životní prostředí a zahrnuje použití hypohalogenových kyselin (HOX) a solí jako činidel.

5.3. Epoxidace přes molekulární kyslík

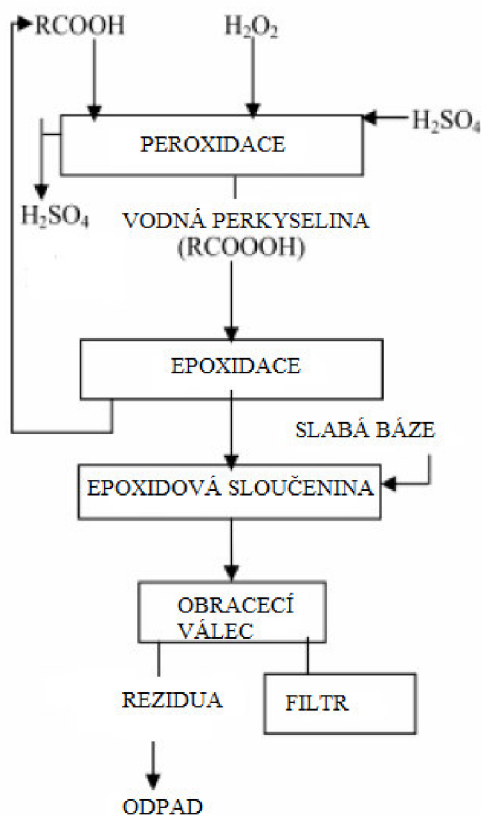
Epoxidace přes molekulární kyslík je nejvíce ekologicky přijatelná a ekonomicky životaschopná. Tato reakce je katalyzována stříbrem. Goud a kolektiv uvádí, že použití kyslíku jako katalyzátoru může vést k degradaci rostlinného oleje [6].

5.4. In-situ epoxidace

Nejvýhodnější technikou pro čistou a účinnou epoxidaci rostlinných olejů je epoxidace *in situ* s perkarboxylovou kyselinou za použití kyselých iontoměničových pryskyřic (AIER) jako katalyzátoru.

In-situ epoxidace za použití peroxidu vodíku jako donoru kyslíku a kyseliny octové nebo mravenčí jako peroxidového dopravce má komerční význam [30]. Nicméně za kyselé katalýzy za přítomnosti kyseliny sírové nebo silných iontoměničových pryskyřic, je zapotřebí

urychlení formace peroxykyseliny, zatímco formace kyseliny permravenčí nevyžaduje žádnou silnou kyselinu. Tato reakce je vždy prováděna za izotermických podmínek. Schéma reakce pro epoxidaci *in-situ* je uvedena v následujícím diagramu [31].



Obrázek 7 Diagram epoxidace *in-situ* [8]

Kyselina octová představuje levnou kyselinu, která je snadno dostupná a epoxidačně vysoce účinná. Převážně slouží jako katalyzátor při formaci oxiranového kruhu [32] a jako přenašeč kyslíku z vodné fáze do olejové fáze. Také Dinda a kolektiv zjistil, že kyselina octová vede k vyšší konečné konverzi oxiranu za vytvoření méně nežádoucích produktů. Zvýšená formace nežádoucích produktů může být z důvodu rozkladu peroxidu vodíku. [33]

Kyselina peroxyoctová je vytvořena reakcí mezi peroxidem vodíku a octovou kyselinou.

6. Ekonomická stránka výroby epoxidizovaných rostlinných olejů

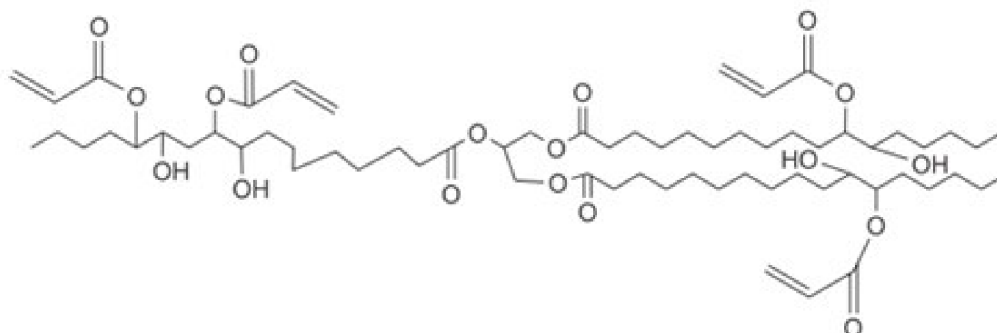
Ekonomická výhodnost EVO je závislá na ceně ropy. Je jisté, že cena ropy bude růst den ode dne v důsledku neustále se zvyšující se poptávky a jejich limitovaných zásob. Náklady na výrobu epoxidizovaného rostlinného oleje se mohou výrazně snížit, pokud vezmeme v úvahu i olej, který není určený k potravinářské spotřebě a fritovací olej namísto „jedlých“ olejů. Takzvané „nejedlé“ oleje jsou snadno dostupné v mnoha částech světa a jsou velmi levné v porovnání s „jedlými“oleji. V mnoha zemích včetně Austrálie, Nizozemí, USA, Německa, Belgie, Japonska a Rakouska jsou použité fritovací oleje zlikvidovány, přičemž mohou být využity k epoxidačním účelům [8].

7. Modifikace

Modifikace epoxidových pryskyřic na bázi epoxidizovaných olejů eliminuje celou řadu jejich nevýhod, mezi které patří jejich křehkost, nízká tepelná stabilita a vysoká hořlavost, k získání požadovaných vlastností pro konečné použití. Zlepšení mechanických a termických vlastností rostlinných epoxidizovaných olejů bylo dosaženo jejich roubováním nebo smícháním s jinou pryskyřicí [2].

Monomethylester kyseliny maleinové (MESO) z epoxidizovaného sójového oleje se připravuje reakcí epoxidizovaného oleje s monomethylmaleátem za použití katalyzátoru AMC-2. AMC-2 je směsí 50% trojmocného organického chromového komplexu s 50% ftalátem esteru. MESO je fotopolymerizován UV a volnými radikály dojde k homopolymeraci a kopolymerizaci se styrenem, vinylacetátem a methylmetakrylátem [34]. MESO také může reagovat s anhydridem kyseliny maleinové na nově vytvořených hydroxylových skupinách, čímž se vytvoří maleinovaný MESO.

Akrylátový epoxidizovaný olej (AESO) se syntetizuje reakcí kyseliny akrylové s epoxidizovanými triglyceridy [35]. Hybridizace AESO s vinylesterovou pryskyřicí je považována za slibný krok pro vývoj hybridních pryskyřic, které jsou schopné dosáhnout předem požadovaných tepelných a mechanických vlastností, což je učiní vhodné pro inženýrské aplikace [36].



Obrázek 8 Akrylátový epoxidizovaný sójový olej

Experimentální část

Cílem experimentální části této bakalářské práce bylo ověření některých poznatků uváděných v odborných člancích, které se zabývají alternativním využitím ESO jako epoxidových pryskyřic vytvrzených polyamidovými tvrdidly.

1. Materiály

1.1. Epoxidizovaný sójový olej

ESO byl poskytnut společností Fatra a.s., jako komerční výrobek Drapex 39. Bohužel v poskytnutém bezpečnostním listu nebyl uveden epoxidový ekvivalent epoxidové pryskyřice, tudíž byl vypočítán ze stechiometrického poměru látek v oleji.

Epoxidový ekvivalent je nezbytný k vypočítání hmotnosti tvrdidla pro vytvrzení pryskyřice. Je definován jako množství pryskyřice obsahující jednu epoxidovou skupinu nebo jako hmotnost pryskyřice v gramech obsahující 1 mol epoxidového ekvivalentu.

Analogicky u aminových vytvrzovacích činidel je definován aminový ekvivalent, který představuje množství aminu obsahující 1 aminoskupinu.

Tabulka 1 Počet epoxidových skupin v epoxidizovaném sójovém oleji

| Složení Drapex 39 | Obsah v 1 g [g] | M_r [g/mol] | Počet částic | Počet epoxy skupin | Celkový počet epoxy skupin |
|---------------------|-----------------|---------------|------------------------|--------------------|----------------------------|
| Kyselina olejová | 0,26 | 282,4614 | $5,5431 \cdot 10^{20}$ | 1 | $5,5431 \cdot 10^{20}$ |
| Kyselina linolová | 0,52 | 280,4455 | $1,1166 \cdot 10^{21}$ | 2 | $2,2332 \cdot 10^{21}$ |
| Kyselina linolenová | 0,18 | 278,43 | $3,8931 \cdot 10^{20}$ | 3 | $1,1679 \cdot 10^{21}$ |
| Kyselina palmitová | 0,11 | 256,4241 | $2,5833 \cdot 10^{20}$ | 0 | - |
| Kyselina stearová | 0,04 | 284,4792 | $8,4675 \cdot 10^{19}$ | 0 | - |
| Celkem | | | $2,4032 \cdot 10^{21}$ | | $3,9554 \cdot 10^{21}$ |

Hodnoty epoxidového ekvivalentu se dosáhlo pomocí následujícího výpočtu:

$$n_{EP_g} = \frac{\text{celkový obsah epoxy skupin}}{Na} = \frac{3,9554 \cdot 10^{21}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 6,5683 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \dots \text{ v 1 g oleje}$$

Epoxidový ekvivalent EP vztažený na 1 mol Grapexu 39:

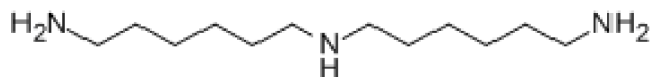
$$n_{EP} = \frac{1}{6,5683 \cdot 10^{-3}} = 152,25 \text{ g / mol}$$

Množství tvrdidla v % vztažené na hmotnost EP bylo vypočítáno podle vztahu:

$$\% = \frac{a \text{ min ový ekvivalent polyaminu}}{\text{epoxidový ekvivalent EP}} \cdot 100 \quad 1.1$$

1.2. Tvrdidla

1.2.1. Bis(hexamethylen)triamin



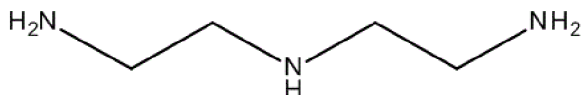
Obrázek 9 Struktura bis(hexamethylen)triaminu

1.2.2. Bis(3-aminopropyl)amin



Obrázek 10 Struktura bis(3-aminopropyl)aminu

1.2.3. Diethylentriamin



Obrázek 11 Struktura DETA

1.2.4. Komerční epoxidová pryskyřice BSI Epoxy Mid-Cure 15

BSI Epoxy Mid-Cure 15 je epoxidová pryskyřice, která je ideální pro použití při lepení pevnostních dřevěných konstrukcí a laminátu. Spojení lze namáhat po 45 minutách, plná pevnost je dosažena po 2 hodinách.

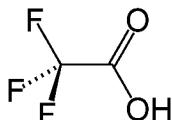


Obrázek 12 Komerční epoxidová pryskyřice

1.3. Katalyzátor

1.3.1. Kyselina trifluoroctová

Pro urychlení vytvrzování epoxidových pryskyřic konkrétními vytvrzovacími činidly, tj. polyaminy, polyaminoamidy nebo polykarboxylovými kyselinami lze použít alifatických monokarboxylových kyselin s nejméně dvěma atomy halogenu získaných z atomů fluoru, chloru nebo ze solí, jako je například trifluoracetát hořečnatý a trichloracetát hořečnatý [36]. V této práci byla použita kyselina trifluoroctová.



Obrázek 13 Struktura kyseliny trifluoroctové

1.4. Další

1.4.1. Lukopren

Tento univerzální kaučuk slouží k výrobě forem, do nichž lze odlévat syntetické pryskyřice, sádku, vosk, beton. Dále se používá k výrobě rozebíratelných těsnění a přírubových těsnění, k zalévání v elektrotechnice apod.



Obrázek 14 Lukopren - univerzální kaučuk

2. Stanovení mechanických vlastností - tahová zkouška

Zkouška v tahu byla provedena na Univerzálním zkušebním zařízení ZWICK Z 010 v konfiguraci pro tah. Jedná se o základní a nejrozšířenější mechanickou zkoušku. Materiál je namáhán definovanou rychlostí tahové deformace (zde 1 mm/min) při záznamu působící síly. Průběh zkoušky charakterizuje tahová křivka, která zobrazuje závislost působícího napětí na relativní deformaci. Na vzorek působí síla F na vzorek o průřezu S a osově napětí bude osově napětí dle rovnice 2.1.

$$\sigma = \left(\frac{dF}{dS} \right) \quad 2.1$$

Zároveň dochází k prodlužování tělesa z původní délky l_0 (zde 35 mm) na l . Tento jev je vyjádřen relativním prodloužením dle rovnice 2.2.

$$\varepsilon = \frac{(l - l_0)}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad 2.2$$

Pro lineární část tahové křivky platí Hookův zákon – deformace je přímo úměrná síle, konstantou úměrnosti je Youngův modul pružnosti v tahu dle vztahu 2.3.

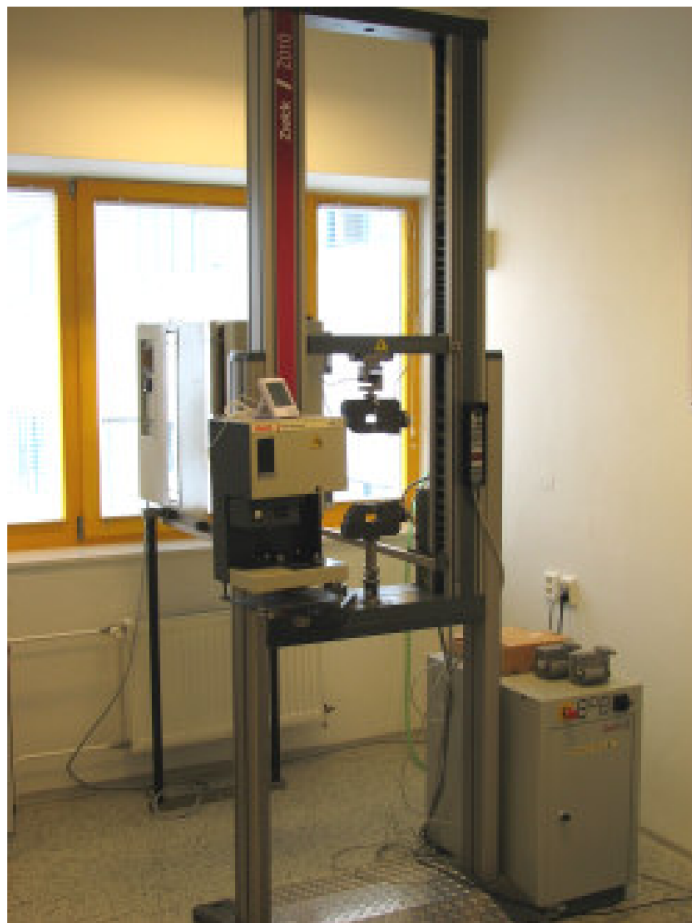
$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad 2.3$$

Tažnost je mechanická vlastnost materiálu zjišťovaná zkouškou tahem. Určuje se jako poměr prodloužení měřené části zkušebního prvku po přetržení k původní délce, vyjádřený v procentech dle rovnice 2.4.

$$A = \varepsilon_0 = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100 = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad 2.4$$

Mez kluzu v tahu je nejmenší napětí, které způsobí rozvoj výrazných plastických deformací. Charakterizuje přechod mezi elastickou a elasticko-plastickou oblastí zatěžovací křivky dle vztahu 2.5.

$$R_e = \frac{F_m}{S_0} \quad 2.5$$

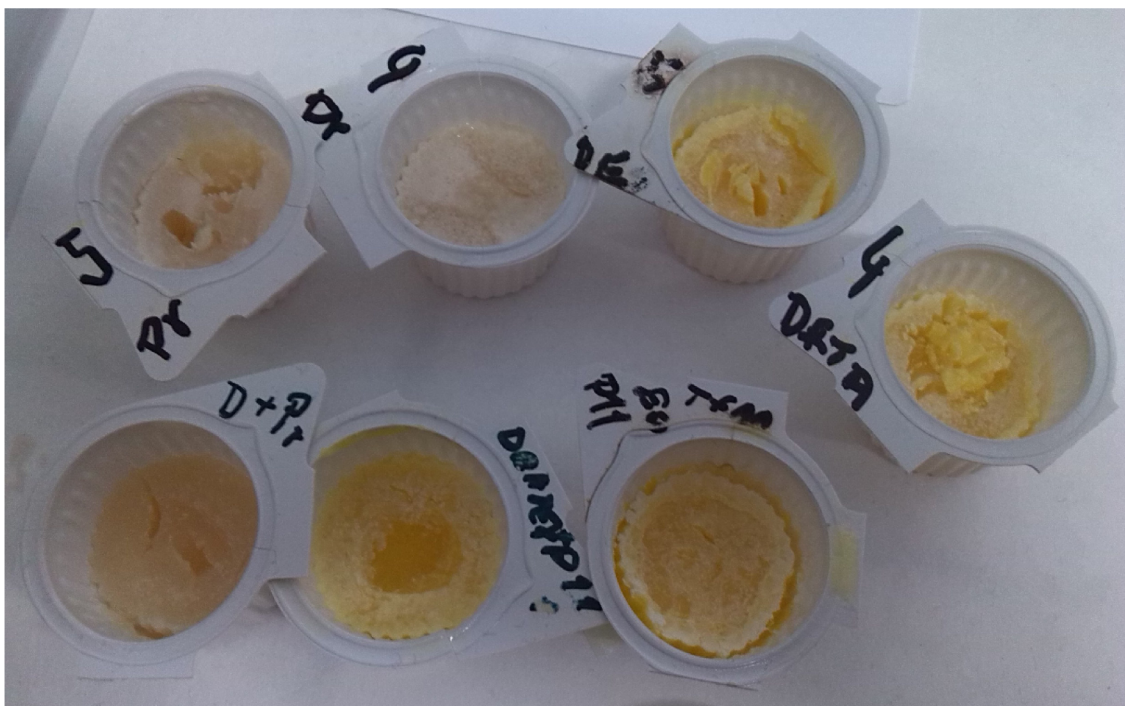


Obrázek 15 Univerzální zkušební zařízení ZWICK 010 pro tah

3. Výsledky a diskuze

3.1. Reakce ESO s různými tvrdidly

K ověření vytvrzování byly nejdříve do 10 ml kelímků připraveny 5 ml vzorky. Vzorek vždy obsahoval ESO v podobě Drapexu 39 a odpovídající vypočítané množství aminového tvrdidla – bis(hexamethylen)triaminu, bis(3-aminopropyl)aminu a diethylentriaminu. Vzorky tvrdly velmi pomalu v řádu dní a výsledným produktem nebyly tvrdé vytvrzené pryskyřice ale hmota s vlastností vosku. Jelikož se práce opírala o poznatky ve vědeckých člancích, ve kterých většinou není dopodrobna popsán postup, mohlo právě toto vést k neúspěchu experimentu. Množství použitého tvrdidla bylo vypočítáno podle vzorce, kde se za hodnotu epoxidového ekvivalentu dosazovala hodnota, která odpovídala stechiometrickému poměru olejů v ESO. V Drapexu 39 se tyto poměry mohly lišit, tudíž vypočítaná množství tvrdidla nemusela být přesná. Jediný způsob, jak by se dal experimentálně zjistit epoxidový ekvivalent Drapexu 39, je jeho NMR analýza. Tímto přístrojem Fakulta chemická VUT v Brně nedisponuje.



Obrázek 16 Tvrzení ESO polyaminy

Přidáním urychlovače v podobě kyseliny trifluoroctové bylo sice dosaženo urychlení vytvrzovacího procesu, ale výsledný produkt byl opět podobný vosku.

3.2. Směs ESO s komerčním epoxidem

Dále bylo ověřeno vytvrzování sójového epoxidizovaného oleje Drapexu 39 spolu s běžně komerčně využívanou epoxidovou pryskyřicí BSI Epoxy Mid-Cure 15 a jejím tvrdidlem. Nejprve byla vytvořena koncentrační řada, kde se obsah ESO nahradil 5, 25, 50 a 75 %

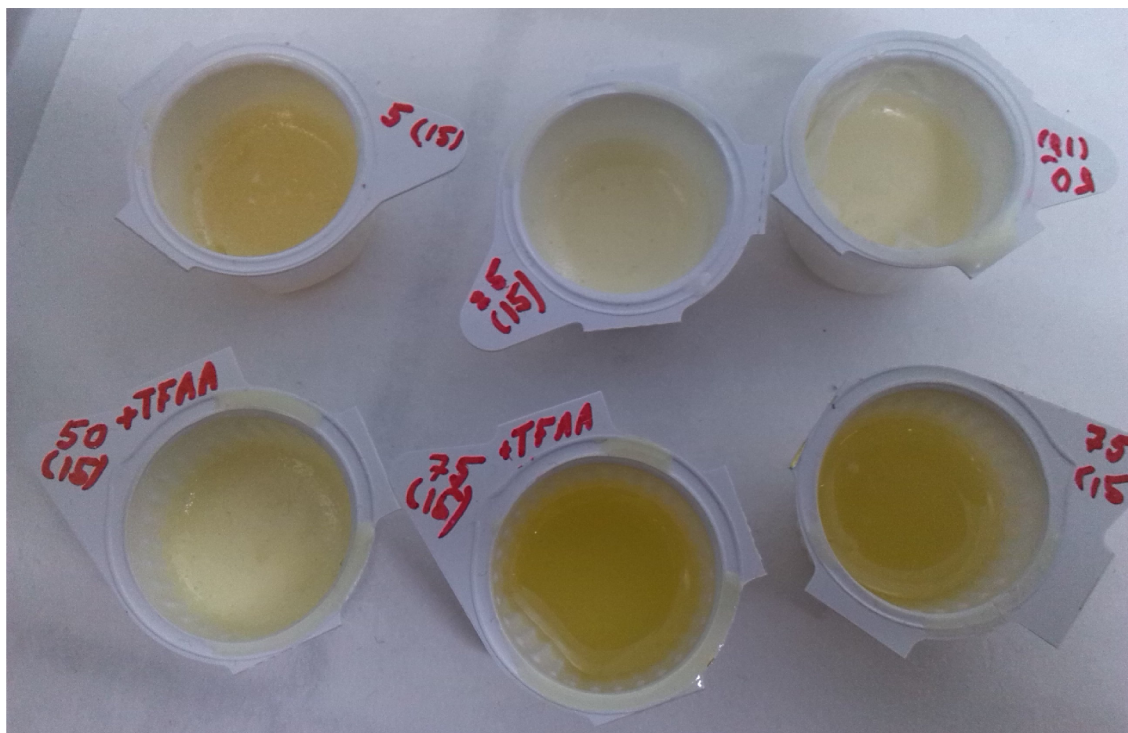
obsahu komerční epoxidové pryskyřice při vytvrzování. Pryskyřice se míchala s tvrdidlem v hmotnostním poměru 1:1.

U 5% vzorku ESO a komerční pryskyřice byla pozorována vysoce exotermní reakce, za 20 minut byla pryskyřice kompletně vytvrzena a měla sytě žlutou barvu.

U 25% vzorku trvalo vytvrzení 40 minut a opět probíhalo silně exotermně. Vzorek měl světlou žlutou barvu.

U 50% vzorku nedošlo k úplnému vytvrzení, barva byla bílá.

U 75% vzorku také nedošlo k vytvrzení, pryskyřice měla velký obsah bublin a byla zcela bílá.

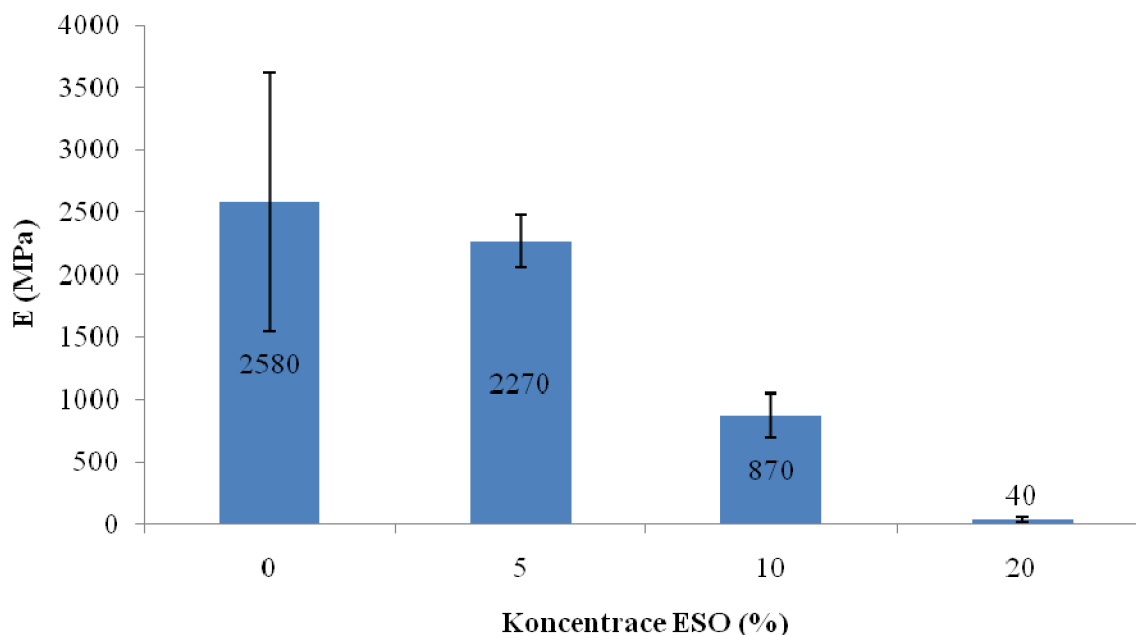


Obrázek 17 Směs komerční pryskyřice a ESO

Z důvodu nevytvrzení 50% a 75% směsi byly připraveny tyto vzorky znovu za přidání kyseliny trifluoroctové v množství 0,03 g. Dosáhlo se jen rychlejšího vytvrzování, i když výsledný produkt byl opět gel.

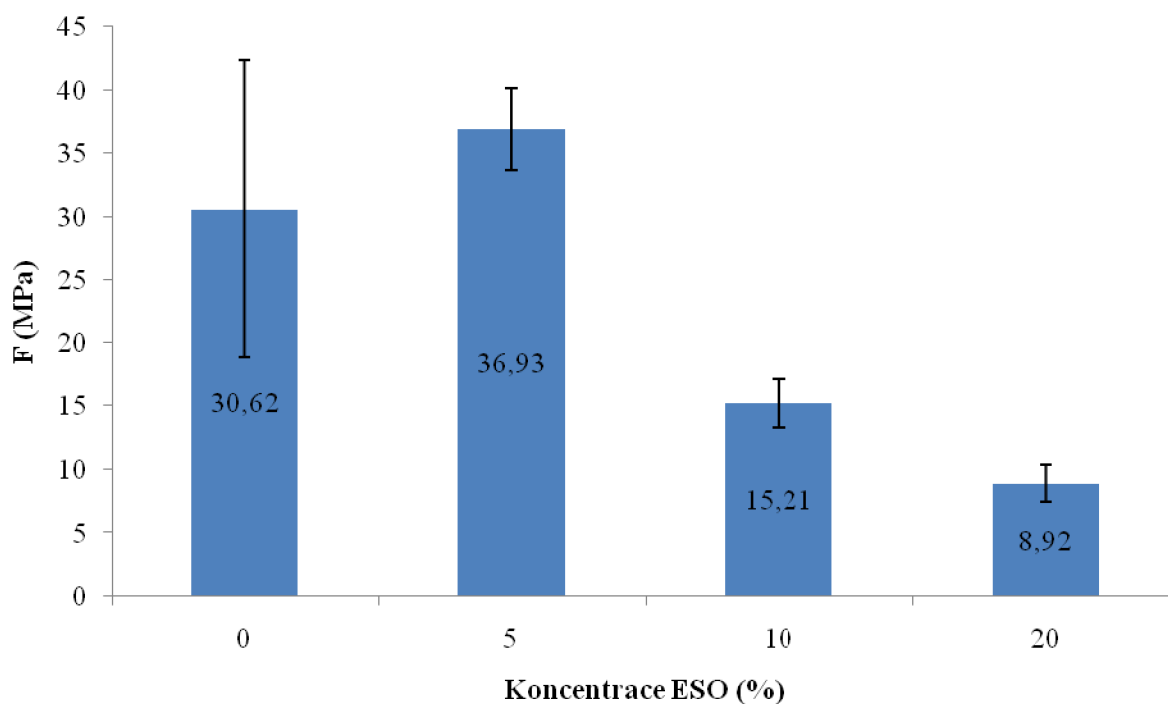
3.3. Mechanické vlastnosti

Pro přípravu těles ve tvaru dogbone pro zkoušku v tahu byly nejdříve připraveny formy z Lukoprenu. Následně byly připraveny vzorky opět v koncentrační řadě 0, 5, 10 a 20% ESO v komerční pryskyřici. Pryskyřice byla zahřívána ve vodní lázni na teplotu 50 °C po dobu 10 minut a vakuově odplyněna po dobu 3 h. Vzorky byly ponechány v procesu vytvrzení za laboratorní teploty po dobu 72 hodin. Před měřením byly dotvrzeny v sušárně při teplotě 120 °C po dobu 5 h.

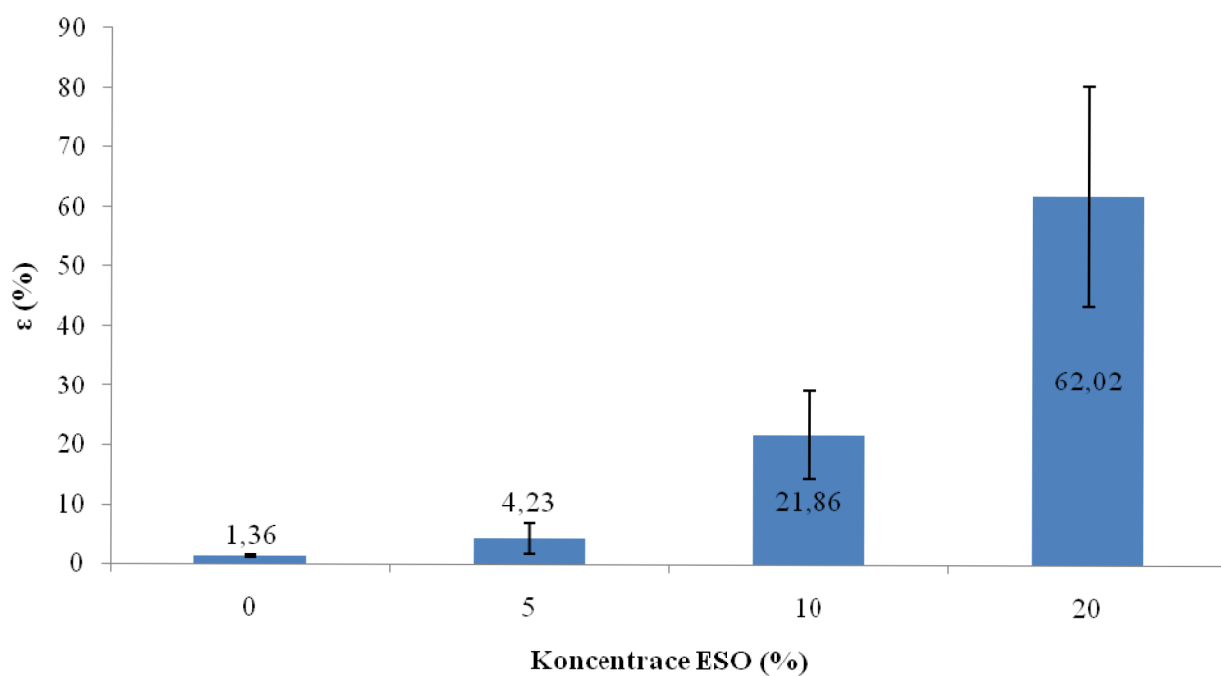


Graf 18 Závislost modulu pružnosti v tahu na koncentraci ESO ve směsi s komerční pryskyřicí

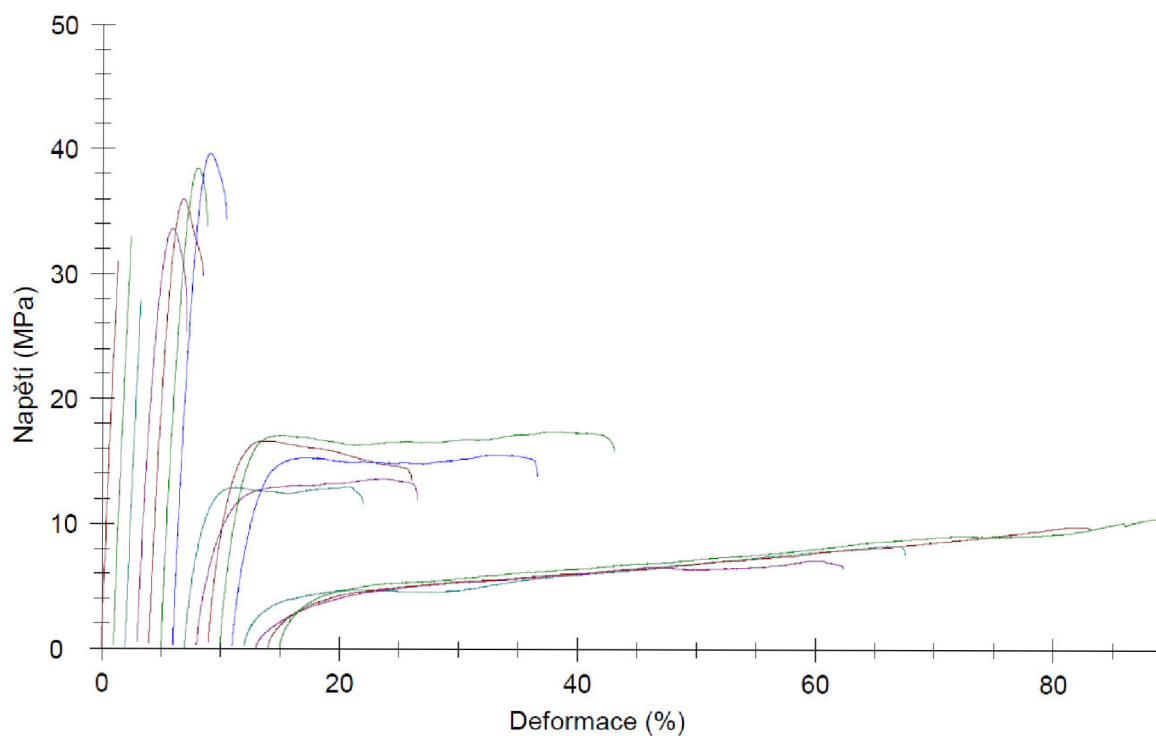
Z grafu získaného měřením na přístroji ZWICK 010 vyplývá, že čím větší objem komerční pryskyřice je nahrazen epoxidizovaným sójovým olejem, modul pružnosti se snižuje. To je v souladu s publikací [28], ve které byl testován přírůstek ESO do komerčně dostupné epoxidové matrice na ropné bázi Resinfusion 8603. Zajímavým výsledkem byl nárůst meze pevnosti a zároveň i tažnosti u 5% koncentrace ESO. Tento výsledek byl ověřen na podobném experimentu, nejde tedy o náhodný jev ani o chybu měření. Výsledek ukazuje, že přírůstek malého množství ESO může mechanické vlastnosti epoxidové matrice zlepšit a zvýšit tak i celkovou tuhost materiálu. Mez pevnosti ostatních vyšších koncentrací dále klesá. Tažnost s vyšší koncentrací ESO ve vzorcích vzrůstala až na hodnotu 62 ± 12 %.



Graf 219 Zobrazení rozdílu v pevnosti v závislosti na koncentraci ESO ve směsi s komerční pryskyřicí



Graf 3 Znáznornění tažnosti v jednotlivých koncentracích ESO



Graf 20 Tahové křivky jednotlivých vzorků připravených v koncentrační řadě ESO v matrici (zleva skupiny 0, 5, 10 a 20 hm. %). Jednotlivé křivky jsou z důvodu přehlednosti odsunuty o 1 % relativní deformace.

Závěr

Tato práce se zabývá polymerními matricemi na bázi epoxidových pryskyřic a možnostmi využití epoxidovaného sojového oleje jako náhražku syntetických epoxidových matric. Souhrnně jsou popsány epoxidové pryskyřice počínaje jejich charakteristickými vlastnostmi, způsoby vytvrzování a jejich aplikace. Rešerše poskytuje stručný přehled nejpoužívanějších rostlinných olejů, které jsou běžně průmyslově používány a možnosti jejich následné epoxidace.

Praktická část byla soustředěna na praktické ověření některých faktů publikovaných v odborných článcích o epoxidovaném sójovém oleji využitím jako epoxidová matrice. K testům vybraných receptur byl použit komerčně dostupný epoxidovaný sójový olej Drapex 39. Pro síťovací reakce byla použita v publikacích hojně uvedená aminová tvrdidla. Výsledky byly částečně v souladu s publikovanými výsledky. Zejména rychlost vytvrzovacích reakcí při použití vybraných aminových tvrdidel je tak nízká, že je tento způsob vytvrzení nepoužitelný. V případě těchto receptur mírně pomohl přídavek kyseliny trifluoroctové jako katalyzátoru. Větším problémem byl shledán stupeň zesítnění, neboť výsledný materiál měl mechanické vlastnosti podobné vosku. V tomto případě se informace v literatuře s v práci dosaženými výsledky rozcházejí [28, 38]. Nezdár v kvalitě získaného materiálu může být způsoben kvalitou epoxidovaného oleje, kterou však nebylo možné ověřit.

Z tohoto důvodu byla vytvořena koncentrační řada vytvrzované směsi epoxidovaného oleje a komerční pryskyřice. Do koncentrace 25 % ESO v matrici došlo k vytvrzení matrice komerčním tvrdidlem dodávaným k matrici. Nad tuto koncentraci zůstala ve vzorku část kapalné fáze. Z receptur produkující vytvrzené materiály byly vyrobeny odlitím do formy zkušební tělesa a byla provedena tahová zkouška. V případě 5% koncentrace byl pozorován nárůst meze pevnosti o 21 % oproti čistému komerčnímu vzorku, stejně tak zvýšená tažnost o 2,9 %. Vyšší koncentrace vedly ke snížení pevnosti i modulu pružnosti a k razantnímu zvýšení tažnosti. V této práci bylo dosaženo zlepšení mechanických vlastností matrice, nicméně vyšší koncentrace ESO nad 5 % vedla k citelnému zhoršení vlastností.

Epoxidované oleje jsou zajímavým materiálem z přírodních zdrojů, nicméně jejich využití jako epoxidové matrice se nejevilo nijak přínosné. Z tohoto důvodu nebyla realizována výroba kompozitního materiálu na bázi této matrice. Využití v oblasti matric naleznou možná za pomoci složitějších modifikací chemických struktur, jakou je například akrylace, maleinace apod. [2].

Literatura

[1] *African journal of biotechnology* [online]. January 2004 [cit. 2015-01-08]. ISSN 1684–5315. Dostupné z: <http://www.academicjournals.org/AJB>

[2] KARAK, Nirranjan. *Vegetable oil-based polymers: properties, processing and applications*. Philadelphia: Woodhead Publishing, 2012, xxi, 322 p. Woodhead Publishing in materials. ISBN 08-570-9714-8.

[3] DU, Guodong, Aziz TEKIN, Earl G. HAMMOND, L. Keith WOOD a Ana N. F. MENDES. Catalytic epoxidation of methyl linoleate. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. 2004, vol. 81, issue 5, s. 477-480 [cit. 2015-04-28]. DOI: 10.1007/s11746-004-0926-3. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11746-004-0926-3>

[4] GERBASE, Annelise E., José R. GREGÓRIO, Márcia MARTINELLI, Márcia C. BRASIL a Ana N. F. MENDES. Epoxidation of soybean oil by the methyltrioxorhenium-CH₂Cl₂/H₂O₂ catalytic biphasic system. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. 2002, vol. 79, issue 2, s. 179-181 [cit. 2015-04-28]. DOI: 10.1007/s11746-002-0455-0.

[5] DAS, Gautam, Nirranjan KARAK, Earl G. HAMMOND, L. Keith WOOD a Ana N. F. MENDES. Mesua ferrea L. seed oil-based epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2010-10-05, vol. 118, issue 1, s. 128-134 [cit. 2015-04-28]. DOI: 10.1002/app.32283. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.32283>

[6] GOUD, Vaibhav V., Narayan C. PRADHAN, Anand V. PATWARDHAN, L. Keith WOOD a Ana N. F. MENDES. Epoxidation of karanja (*Pongamia glabra*) oil by H₂O₂. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. 2006, vol. 83, issue 7, s. 635-640 [cit. 2015-04-28]. DOI: 10.1007/s11746-006-1250-7. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11746-006-1250-7>

[7] DAS, Gautam, Nirranjan KARAK, Anand V. PATWARDHAN, L. Keith WOOD a Ana N. F. MENDES. Epoxidized Mesua ferrea L. seed oil-based reactive diluent for BPA epoxy resin and their green nanocomposites. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2009, vol. 66, issue 1, s. 59-64 [cit. 2015-04-28]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2009.06.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030094400900109X>

[8] TAYDE, Saurabh, M. PATNAIK, S. L. BHAGT a V. C. RENGE. Epoxidation of vegetable oils: A review. *International Journal of Advanced Engineering Technology* [online]. [cit. 2015-01-08]. DOI: E-ISSN 0976-3945. Dostupné z: <http://www.technicaljournalonline.com>

[9] GROSS, R. A. Biodegradable Polymers for the Environment. *Science* [online]. vol. 297, issue 5582, s. 803-807 [cit. 2015-01-08]. DOI: 10.1126/science.297.5582.803. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.297.5582.803>

[10] ISHIDA, Nobuhiro, Satoshi SAITOH, Toru OHNISHI, Kenro TOKUHIRO, Eiji NAGAMORI, Katsuhiko KITAMOTO a Haruo TAKAHASHI. Metabolic Engineering of *Saccharomyces cerevisiae* for Efficient Production of Pure L-()-Lactic Acid. *Applied Biochemistry and Biotechnology* [online]. 2006, vol. 131, 1-3, s. 795-807 [cit. 2015-01-08]. DOI: 10.1385/ABAB:131:1:795. Dostupné z <http://link.springer.com/10.1385/ABAB:131:1:795>

[11] MANTHEY, N. W., et al. Natural fibre composites with epoxidized vegetable oil (EVO) resins: a review. In: *Proceedings of the 2010 Southern Region Engineering Conference (SREC 2010)*. Engineers Australia, 2010. p. 1-7. Dostupné z: <http://eprints.usq.edu.au/id/eprint/9050>

[12] JANČÁŘ, Josef. Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů. 1. vyd. Brno: VUT, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.

[13] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009, 351 s. ISBN 978-80-86960-29-6.

[14] MAY, Clayton A. *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*. 2nd rev. and exp. Ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1988, 1242 s. ISBN 08-247-7690-9.

[15] GAVRILOV, Alexey A., Pavel V. KOMAROV a Pavel G. KHALATUR. Thermal Properties and Topology of Epoxy Networks: A Multiscale Simulation Methodology. *Macromolecules* [online]. 2015-01-13, vol. 48, issue 1, s. 206-212 [cit. 2015-04-29]. DOI: 10.1021/ma502220k. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma502220k>

[16] TACK, Jeremy L. a David M. FORD. Thermodynamic and mechanical properties of epoxy resin DGEBA crosslinked with DETDA by molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics and Modelling* [online]. 2008, vol. 26, issue 8, s. 1269-1275 [cit. 2015-04-29]. DOI: 10.1016/j.jmgs.2007.12.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1093326307001878>

[17] LI, Chunyu a Alejandro STRACHAN. Molecular dynamics predictions of thermal and mechanical properties of thermoset polymer EPON862/DETDA. *Polymer* [online]. 2011, vol. 52, issue 13, s. 2920-2928 [cit. 2015-04-29]. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.04.041. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1093326307001878>

- [18] ZHU, R., E. PAN a A.K. ROY. Molecular dynamics study of the stress–strain behavior of carbon-nanotube reinforced Epon 862 composites. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2007, vol. 447, 1-2, s. 51-57 [cit. 2015-04-29]. DOI: 10.1016/j.msea.2006.10.054. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509306022131>
- [19] WAN, Jintao, Cheng LI, Zhi-Yang BU, Cun-Jin XU, Bo-Geng LI a Hong FAN. A comparative study of epoxy resin cured with a linear diamine and a branched polyamine: the origin, evolution, and impact of doi moi. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2012, vol. 188, issue 2, s. 160-172 [cit. 2015-04-29]. DOI: 10.1016/j.cej.2012.01.134. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894712001763>
- [20] SAHAGUN, Christopher M., Sarah E. MORGAN a A.K. ROY. Thermal Control of Nanostructure and Molecular Network Development in Epoxy-Amine Thermosets. *ACS Applied Materials* [online]. 2012-02-22, vol. 4, issue 2, s. 564-572 [cit. 2015-04-29]. DOI: 10.1021/am201515y. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am201515y>
- [21] FENG, Jianxun, K. R. BERGER, E. P. BU, Cun-Jin XU, Bo-Geng LI a Hong FAN. Water vapor transport in liquid crystalline and non-liquid crystalline epoxies: the origin, evolution, and impact of doi moi. *Journal of Materials Science* [online]. 2004, vol. 39, issue 10, s. 3413-3423 [cit. 2015-04-29]. DOI: 10.1023/B:JMISC.0000026944.85440.f3. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894712001763>
- [22] YUNG, K. C., B. L. BERGER, E. P. YUE, Cun-Jin XU, Bo-Geng LI a Hong FAN. Water vapor transport in liquid crystalline and non-liquid crystalline epoxies: the origin, evolution, and impact of doi moi. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2009, vol. 39, issue 10, s. 3413-3423 [cit. 2015-04-29]. DOI: 10.1002/app.31594. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/B:JMISC.0000026944.85440.f3>
- [23] DONATI, Claudio, Sharon C. GLOTZER, Peter H. POOLE, Walter KOB, Steven J. PLIMPTON a Hong FAN. Spatial correlations of mobility and immobility in a glass-forming Lennard-Jones liquid: the origin, evolution, and impact of doi moi. *Physical Review E* [online]. 1999, vol. 60, issue 3, s. 3107-3119 [cit. 2015-04-29]. DOI: 10.1103/PhysRevE.60.3107. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.60.3107>
- [24] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 1. vyd. Praha: Sobotáles, 1993, 525 s. ISBN 80-901-5704-1..
- [25] KORVASOVÁ, I.,: *Studium mechanismu vytvrzování epoxidových pryskyřic*, Diplomová práce, Zlín: VUT FT, 1992

[26] YANG, Claudio, Sharon C. GLOTZER, Peter H. POOLE, Walter KOB, Steven J. PLIMPTON a Hong FAN. Spatial correlations of mobility and immobility in a glass-forming Lennard-Jones liquid: the origin, evolution, and impact of doi moi. *Polymer* [online]. 2013, vol. 54, issue 23, s. 3107-3119 [cit. 2015-04-29]. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.09.055. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.60.3107>

[27] DUŠEK, Karel, Xiudi LI, Lei SHI, Xiaoping YANG, Gang SUI a Hong FAN. Network formation in curing of epoxy resins: Design and predict by using molecular simulation method. *Epoxy Resins and Composites III* [online]. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1986, vol. 54, issue 23, s. 1 [cit. 2015-04-29]. DOI: 10.1007/BFb0035356. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/BFb0035356>

[28] ESPINOZA-PEREZ, Judith D., Brent A. NERENZ, Darrin M. HAAGENSON, Zhigang CHEN, Chad A. ULVEN a Dennis P. WIESENBORN. Comparison of curing agents for epoxidized vegetable oils applied to composites. *Polymer Composites* [online]. 2011, vol. 32, issue 11, s. 1806-1816 [cit. 2015-04-29]. DOI: 10.1002/pc.21213. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pc.21213>

[28] YU, Long, Katherine DEAN a Lin LI. Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science* [online]. 2006, vol. 31, issue 6, s. 576-602 [cit. 2015-01-08]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670006000414>

[29] WOOL, Richard P. *Bio-based polymers and composites*. Amsterdam: Elsevier Academic Press, c2005, 620 s. ISBN 01-276-3952-7.

[30] LATOURETTE, H. K., H. M. CASTRANTAS, R. J. GALL a L. H. DIERDORFF. A novel continuous countercurrent epoxidation process. *Journal of the American Oil Chemists Society* [online]. 1960, vol. 37, issue 11, s. 559-563 [cit. 2015-01-08]. DOI: 10.1007/BF02631598. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02631598>

[31] James A Nowak, Thomas A Zilner, Lake Bluff Leslie Mullin, Elmhurst US Patent 6,740,763 B1.

[32] SINADINović-FIŠER, Snežana, Milovan JANKOVIĆ a Zoran S. PETROVIĆ. Kinetics of in situ epoxidation of soybean oil in bulk catalyzed by ion exchange resin. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. 2001, vol. 78, issue 7, s. 725-731 [cit. 2015-01-08]. DOI: 10.1007/s11746-001-0333-9. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11746-001-0333-9>

[33] GOUD, Vaibhav V., Anand V. PATWARDHAN, Srikanta DINDA a Narayan C. PRADHAN. Epoxidation of karanja (*Pongamia glabra*) oil catalysed by acidic ion exchange resin. *European Journal of Lipid Science and Technology* [online]. 2007, vol. 109, issue 6, s. 575-584 [cit. 2015-01-08]. DOI: 10.1002/ejlt.200600298. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ejlt.200600298>

[34] SATYANARAYANA, Kestur G., Gregorio G.C. ARIZAGA a Fernando WYPYCH. 2009. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. *Progress in Polymer Science* [online]. 34(9): 982-1021 [cit. 2015-05-13]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670008001214>.

[35] SATYANARAYANA, Kestur G., Gregorio G.C. ARIZAGA a Fernando WYPYCH. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. *Progress in Polymer Science* [online]. 2009, vol. 34, issue 9, s. 982-1021 [cit. 2015-04-29]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670008001214>

[36] ANDREWS, Christopher Michael. CIBA-GEIGY CORPORATION. *Polyhalocarboxylic acid salts as accelerators for curing epoxide resins* [patent]. USA. Užitný vzor, US4115296 A. Uděleno 19. září 1978. Zapsáno 16. prosinec 1976. Dostupné z: <http://www.google.com/patents/US4115296>

[37] GRISHCHUK, S., S. Z. ERHAN a P. D. CALVERT. 2010. Hybrid thermosets from vinyl ester resin and acrylated epoxidized soybean oil (AESO). *EXPRESS Polymer Letters* [online]. 5(1): 2-11 [cit. 2015-05-13]. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2011.2. ISSN 1788618x. Dostupné z: http://www.expresspolymlett.com/articles/EPL-0001734_article.pdf

[38] LIU, Z. S., S. Z. ERHAN a P. D. CALVERT. 2004. Solid freeform fabrication of epoxidized soybean oil/epoxy composites with di-, tri-, and polyethylene amine curing agents. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 93(1): 356-363 [cit. 2015-05-13]. DOI: 10.1002/app.20412. ISSN 0021-8995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.20412>

Seznam použitých zkratek

| | |
|-------|---|
| AESO | akrylátový epoxidizovaný olej |
| AIER | kyselé iontoměničové pryskyřice |
| CMC | karboxymethylová celulóza |
| DCO | dehydratovaný ricinový olej |
| DEDTA | diethyltoluendiamin |
| DETA | diethylentriamin |
| DSC | diferenciální snímací kalorimetrie |
| EP | epoxidová pryskyřice |
| ESO | epoxidizovaný sójový olej |
| EVO | epoxidizovaný rostlinný olej |
| FTIR | infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací |
| HM | vysokomodulový |
| HS | vysokopevnostní |
| MESO | monomethylester kyseliny maleinové |
| PCL | polykaprolaktam |
| PHA | polyhydroxyalkanoát |
| PLA | kyselina polymléčná |
| PVC | polyvinylchlorid |

Seznam obrázků

| | |
|--|----|
| Obrázek 1 Oxiranová skupina | 10 |
| Obrázek 2 Glycidylový epoxid | 10 |
| Obrázek 3 Epoxid připravený z nenasycených sloučenin | 10 |
| Obrázek 4 Reakce primárního aminu s oxiranovou skupinou [24]..... | 13 |
| Obrázek 5 Reakce sekundárního aminu s oxiranovou skupinou [24] | 13 |
| Obrázek 6 Obecná struktura triacylglycerolu [11] | 14 |
| Obrázek 7 Diagram epoxidace in-situ [8] | 17 |
| Obrázek 8 Akrylátový epoxidizovaný sójový olej | 18 |
| Obrázek 9 Struktura bis(hexamethylen)triaminu | 20 |
| Obrázek 10 Struktura bis(3-aminopropyl)aminu | 20 |
| Obrázek 11 Struktura DETA | 20 |
| Obrázek 12 Komerční epoxidová pryskyřice | 20 |
| Obrázek 13 Struktura kyseliny trifluoroctové | 21 |
| Obrázek 14 Lukopren - univerzální kaučuk | 21 |
| Obrázek 15 Univerzální zkušební zařízení ZWICK 010 pro tah | 22 |
| Obrázek 16 Tvrzení ESO polyaminy | 23 |
| Obrázek 17 Směs komerční pryskyřice a ESO | 24 |

Seznam tabulek a grafů

| | |
|---|----|
| Tabulka 1 Počet epoxidových skupin v epoxidizovaném sójovém oleji..... | 19 |
| Graf 1 Závislost modulu pružnosti v tahu na koncentraci ESO ve směsi s komerční pryskyřicí | 25 |
| Graf 2 Zobrazení rozdílu v pevnosti v závislosti na koncentraci ESO ve směsi s komerční pryskyřicí..... | 25 |
| Graf 3 Znázornění tažnosti v jednotlivých koncentracích ESO | 26 |
| Graf 4 Tahové křivky jednotlivých vzorků připravených v koncentrační řadě ESO v matrici. | 26 |