



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

**KRYSTALIZACE NÁTĚROVÝCH SYSTÉMŮ NA BÁZI
EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC**

CRYSTALLIZATION OF EPOXY BASED COATING SYSTEMS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Michaela Vyhnánková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Jiří Bydžovský, CSc.

BRNO 2018

Abstrakt

Krystalizace epoxidových pryskyřic na bázi bisfenolu A a bisfenolu F je přirozenou vlastností těchto oligomerů. Producenti nátěrových a jiných systémů na bázi těchto epoxidových pryskyřic však vyvíjí úsilí, aby krystalizační proces, co nejučiněji zpomalili a tím prodloužili skladovatelnost a zároveň zlepšili konkurenční schopnost jejich výrobků. Hlavním úkolem práce je zobecnění faktorů mající vliv na krystalizační proces epoxidových pryskyřic na bázi bisfenolu A a bisfenolu F, ověření nových přístupů k možnosti ovlivňování jejich krystalizačního procesu a zjištění možnosti využití jisté míry krystalinity epoxidových pryskyřic na bázi bisfenolu A a bisfenolu F při přípravě a výrobě nátěrových systémů na bázi epoxidových pryskyřic.

Abstract

Crystallisation of epoxy resins based on bisphenol A and bisphenol F is the natural property of these oligomers. However, manufacturers of paints and other systems based on these epoxy resins, strive to slow down the crystallisation process as much as possible, thereby prolonging the shelf life and improving the competitiveness of their products. The main aim of the thesis is generalisation of the factors influencing the crystallisation process of epoxy resins based on bisphenol A and bisphenol F, verifying new approaches to the possibility of influencing the crystallisation process and determining the possibility of using a certain degree of epoxy resins crystallinity based on bisphenol A and bisphenol F in the preparation and production of epoxy resinbased coating systems.

Klíčová slova

Epoxidová pryskyřice, krystalizace, nátěrová hmota, skladovatelnost, krystalinita.

Key words

Epoxy resin, crystallization, coating material, shelf life, crystallinity.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Ing. Michaela Vyhnánková *Krystalizace nátěrových systémů na bázi epoxidových pryskyřic.* Brno, 2018. 149 s. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce doc. Ing. Jiří Bydžovský, CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem disertační práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 2.2.2018

.....
Ing. Michaela Vyhnánková
autor práce

Poděkování

Děkuji mému školiteli doc. Ing. Jiřímu Bydžovskému, CSc za odborné vedení, cenné rady a trpělivost při řešení a tvorbě této disertační práce. Dále děkuji za velkou pomoc a podporu Ing. Jakobovi Hodulovi a Ing. Janě Hodné, Ph.D..

OBSAH

OBSAH	6
A. ÚVOD	10
B. TEORETICKÁ ČÁST	11
1. ZÁKLADNÍ NÁZVOSLOVÍ.....	11
2. SLOŽENÍ NÁTĚROVÝCH SYSTÉMŮ	12
2.1 Epoxidové pryskyřice	12
2.1.1. Epoxidové pryskyřice standardně průmyslově vyráběné	12
2.1.2. Epoxidové pryskyřice z obnovitelných zdrojů	14
2.2 . Vytvrzování epoxidových pryskyřic.....	15
2.2.1. Vytvrzování polyaminy	15
2.3. Reaktivní a nereaktivní ředidla	18
2.3.1. Reaktivní ředidla	19
2.4. Plniva	20
2.4.1. Teorie plnění, vliv plniv na epoxidový systém	20
2.4.2. Nanočástice.....	23
2.5. Pigmenty	25
2.6. Pomocné látky.....	27
3. TECHNOLOGIE NÁTĚROVÝCH SYSTÉMŮ	27
3.1. Základní rozdělení nátěrových systémů	27
3.1.1. Podle odolnosti nátěru	27
3.1.2. Podle užitných parametrů	27
3.2. Správný návrh a správná realizace nátěrového systému.....	28
3.2.1. Faktory určující výběr nátěrového systému	28
3.2.1.1. Podklad, typy a vlastnosti.....	28
3.2.1.2. Druh dopravy a mechanického zatížení.....	28
3.2.1.3. Chemické zatížení	28
3.2.1.4. Metody čištění	28
3.2.1.5. Vyžadované bezpečnostní faktory.....	29
3.2.1.6. Vzhledové požadavky.....	29
3.2.1.7 Další.....	29
3.2.2. Podklad	29
3.2.2.1 Nové betonové desky a betonové mazaniny.....	29
3.2.2.2 Staré betonové desky a betonové mazaniny	29
3.2.2.3. Dlažby a teraza	30
3.2.2.4. Ocelové podlahy	30
3.2.2.5. Asfaltové a térové podlahy	30
3.2.2.6. Cementové a sádrové vyrovnávací podklady	30
3.2.3. Příprava podkladu	31
3.2.4. Podmínky aplikace	31
3.2.5. Aplikace nátěrového systému.....	32
3.2.5.1. Mísení	32
3.2.5.2. Zpracovatelnost	32
3.2.5.3. Aplikace jednotlivých vrstev	32
3.2.5.4. Přehled nejčastějších chyb při aplikaci epoxidových nátěrových systémů	33
3.3. Parametry výsledných epoxidových nátěrových systémů	35
3.3.1. Mechanické vlastnosti	35

3.3.2. Chemická odolnost	36
3.3.3. Tepelná odolnost	38
3.3.4. Elektroizolační vlastnosti	38
3.3.5. Smrštění	38
4. KRYSTALIZACE	39
4.1. Morfologie	39
4.1.1. Amorfni polymery	40
4.1.2. Semikrystalické polymery	40
4.2. Termodynamické a strukturní předpoklady krystalizace	40
C. CÍL PRÁCE	45
D. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	46
5. Etapy	46
5.1. Popis jednotlivých etap	46
5.1.1. ETAPA I – vyhodnocení teoretických poznatků, výběr vzorků, zjištění tendence ke krystalizaci, stupně krystalinity, tvaru krystalu, atd.	46
5.1.2. ETAPA II - výzkum možnosti zpomalit či urychlit účinně proces krysta.	49
5.1.3. ETAPA III - analýza dopadu určitého stupně krystalinity epoxidové báze na výsledné parametry nátěru	48
5.2 Zkušební tělesa	49
5.3 Popis prováděných zkoušek	50
5.3.1. Zjištění tendence ke krystalizaci	50
5.3.2. Stanovení teploty krystalizace metodou DSC	50
5.3.3. Stanovení viskozity	50
5.3.4. Stanovení hustoty pyknometricky	51
5.3.5. Aplikovatelnost směsi	51
5.3.6. Analýza doby zpracovatelnosti	51
5.3.7. Stanovení tvrdosti Shore D	51
5.3.8. Stanovení odolnosti proti úderu	52
5.3.9. Odolnost proti obrusu	52
5.3.10. Zkouška přilnavosti	52
5.3.11. Zjištění UV stability	52
5.3.12. Stanovení pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku	52
5.3.13. Stanovení tahových vlastností	53
5.3.14. Základní stanovení chemické odolnosti	53
5.3.15. Stanovení teploty skelného přechodu Tg	53
6. REALIZACE A VÝSLEDKY ETAPA I	55
6.1. Vstupní suroviny	55
6.1.1. Nemodifikované bisfenol A epoxidové pryskyřice	55
6.1.2. Nemodifikované bisfenol F epoxidové pryskyřice	57
6.1.3. Ředidla	57
6.1.3.1. Reaktivní ředidla	58
6.1.3.2. Nereaktivní ředidla	59
6.1.4. Thixotropní přísady	60
6.1.4.1. Pyrogenní silika	61
6.1.4.2. Jíl	62
6.1.5. Plniva	63
6.1.5.1. Autosklo	63
6.1.5.2. Baryt	65
6.1.5.3. Křemičité písky (moučky)	66

6.2. Zjištění tendence ke krystalizaci	67
6.2.1. Receptury vzorků a postup	67
6.2.2. Výsledky	71
6.3. Stanovení krystalinity	76
6.3.1. Výpočet krystalinity	76
6.3.2. Postup	76
6.3.3. Výsledky	77
6.4. DSC analýza	77
6.4.1. Postup	78
6.4.2. Výsledky	79
6.5. Vyhodnocení výsledků ETAPY I	80
7. REALIZACE A VÝSLEDKY ETAPA II	81
7.1. Nukleační činidla	81
7.1.1. Charakteristika jednotlivých nukleačních činidel	83
7.1.1.1. Korund	83
7.1.1.2. Oxid titaničitý, brookit	83
7.1.1.3. Mastek	84
7.1.1.4. Sádovec	85
7.1.2. Očkovací technika	85
7.2. Látky zpomalující krystalizační proces	86
7.3. Postup	86
7.4. Výsledky	88
7.5. Vyhodnocení výsledků ETAPY II	90
8. REALIZACE A VÝSLEDKY ETAPA III	91
8.1. Receptury a příprava vzorků	91
8.2. Stanovení krystalinity vzorků	93
8.2.1. Postup	93
8.2.2. Výsledky	93
8.3. Stanovení viskozity	94
8.3.1. Postup	94
8.3.2. Výsledky	95
8.4. Aplikovatelnost směsi	95
8.4.1. Postup	95
8.4.2. Výsledky	96
8.5. Analýza doby zpracovatelnosti	98
8.5.1. Postup	98
8.5.2. Výsledky	99
8.6. Stanovení tvrdosti	100
8.6.1. Postup	100
8.6.2. Výsledky	100
8.7. Odolnost proti úderu	102
8.7.1. Postup	102
8.7.2. Výsledky	103
8.8. Odolnost proti obrusu	104
8.8.1. Postup	104
8.8.2. Výsledky	104
8.9. Odrhová zkouška přilnavosti	106
8.9.1. Postup	106
8.9.2. Výsledky	109

8.10. UV odolnost.....	111
8.10.1. Postup	111
8.10.2. Výsledky.....	111
8.11. Stanovení pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku.....	113
8.11.1. Postup	113
8.11.2. Výsledky.....	115
8.12. Tahové vlastnosti	118
8.12.1. Postup	118
8.12.2. Výsledky.....	119
8.13. Základní stanovení chemické odolnosti.....	121
8.13.1. Postup	121
8.13.2. Výsledky.....	122
8.14. Stanovení teploty skelného přechodu T_g	131
8.14.1. Postup	131
8.14.2. Výsledky.....	131
8.15. Vyhodnocení výsledků ETAPY III.....	135
E. CELKOVÁ DISKUSE VÝLEDKŮ	137
F. ZÁVĚR	143
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	145
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	147

A. ÚVOD

Neustále se zvyšující nároky na kvalitu nátěrových a podlahových hmot na bázi epoxidu a zároveň nepolevující tlak na cenu jsou hybnými silami, které výrobce zmiňovaných produktů vedou k neustálé remodifikaci produktů za účelem udržení konkurence schopnosti výrobků na trhu. Tlak na kvalitu se velmi často dostává až na technologické možnosti. Kvalitou v případě nátěrových systému nejsou pouze výsledné mechanické a jiné užité parametry, ale také skladovatelnost. A nejde pouze o délku doby, po kterou si produkt zachovává deklarované parametry. Jde zejména o podmínky skladování. Zákazníci často nejsou schopni zajistit adekvátní skladovací podmínky, ať už na stavbách, tak i ve vlastních skladovacích prostorech. Nevhodně skladované produkty, jsou pak hůře zpracovatelné a způsobují defekty výsledných povrchů. Na nesprávné skladování reagují nátěrové hmoty na bázi epoxidu krystalizací epoxidové báze. Velmi nepříznivým faktorem, který má kritický vliv na délku skladovatelnosti je šíře intervalu teplot, kterým jsou nátěry na bázi epoxidových pryskyřic vystavovány (výkyv teplot ve skladu mezi dnem a nocí, apod). Zvětšování tohoto teplotního intervalu se kinetické podmínky krystalizace stávají příznivějšími. [1] V současné době jsou vyvíjeny maximální snahy o zpomalení krystalizačního procesu.

Epoxidové nátěrové hmoty mohou být aplikovány na podlahy a svislé plochy v nejrůznějších objektech občanské výstavby (např. podlahy v nemocnicích, školních jídelnách, kancelářských prostorech, parkovací domy), povrchy v různých odvětvích průmyslu (např. podlahy výrobních a skladovacích hal, záchytné jímky, zásobníky na chemikálie), atd. Jejich užití je dnes již běžné a v mnoha ohledech jsou jejich vlastnosti nezastupitelné. Jedná se zejména o nízkou citlivost vůči vlhkosti v podkladu i v okolí v průběhu realizace, tvrdost, houževnatost, velmi dobrou oděruodolnost, dobrou odolnost v rázu a estetičnost výsledných povrchů.

V současné době jsou vyvíjeny maximální snahy o zpomalení krystalizačního procesu. Známý jsou zatím způsoby, jakými lze výskyt krystalizace epoxidové báze pouze eliminovat. Krystalizaci zatím není možno zcela zabránit. Vlivů, které přispívají k urychlení nebo naopak zpomalení krystalizačního procesu, je mnoho. V rámci optimalizace délky skladování nátěrové hmoty na epoxidové bázi je vhodné vzít všechny v úvahu a vyhodnotit jejich dílčí vlivy. Tendence tekuté epoxidové pryskyřice ke krystalizaci se liší v závislosti na faktorech jako složení systému, čistota, přítomnost aditiv, homogenita, obsah vody a další vnější faktory. Je velmi složité stanovit tendenci tekuté epoxidové pryskyřice ke krystalizaci. Tendenci epoxidové pryskyřice ke krystalizaci tedy vyjadřujeme jako výsledek pozorování změny tekutosti a vzhledu vzorků v časových intervalech. Krystalizace je jev, který lze těžko nasimulovat.

Náplní této disertační práce jsou návrhy a ověření dostupných možností pro účinnější zpomalení a zrychlení procesu krystalizace, návrhy a ověření parametrů nátěrových hmot s určitou mírou krystalinity.

B. TEORETICKÁ ČÁST

1. ZÁKLADNÍ NÁZVOSLOVÍ

Epoxidová pryskyřice bisfenolu A-kapalný reakční produkt epichlorhydrinu a bisfenolu A s chemickým názvem 4,4'-isopropylidendifenol, oligomerní reakční produkt s 1-chloro-2,3-epoxypropan a průměrnou molekulovou hmotností ≤ 700 . CAS číslo látky je 25068-38-6. [2]

Epoxidová pryskyřice bisfenolu F-kapalný reakční produkt epichlorhydrinu a bisfenolu F s chemickým názvem fenol, 2,2-methylenbis-, polymer s (chlorometyl)oxiranem. CAS číslo látky je 55492-52-9. [3]

Reaktivní ředidlo-nizkoviskózní kapalina přidávaná k vysokoviskóznímu bezrozpouštědlovému lepidlu, která chemicky reaguje s lepidlem během tvrdnutí. Reaktivní ředidlo je obvykle jednofunkční a snižuje viskozitu lepidla při zachování ostatních vlastností v přijatelných tolerancích. [4]

Aminové síťovadlo-monomer, který má za úkol při polymeraci propojit lineární řetězce funkčního monomeru do trojrozměrné prostorové sítě. Tím se dosáhne požadované pevnosti monolitu. [5]

Polymerace-chemická reakce dvou nebo více molekul za vzniku polymerního řetězce a trojrozměrné sítě. Existuje mnoho typů polymerace a také rozdílné systémy jejich kategorizace.

Polyadice-typ polymerace probíhající u sloučenin, jejichž molekuly obsahují násobné vazby nebo jsou tvořeny kruhy s malým počtem členů, mohou být mimo vzájemné spojování (řetězení) schopny adičních reakcí se sloučeninami, jejichž molekuly obsahují vhodné funkční skupiny. Mají-li tyto sloučeniny ve svých molekulách alespoň dvě funkční skupiny, může mnohonásobnou adicí vzniknout polymer.

Epoxidový nátěr-výrobek či přípravek na bázi epoxidových pryskyřic sloužící k ochraně povrchu konstrukce před vnějšími vlivy a korozí.

Krystalizace-druh fázové přeměny, při které dochází k pravidelnému uspořádávání částic do krystalové mřížky. [6]

Stupeň krystalinity-vyjadřuje relativní podíl uspořádaných oblastí uložených mezi oblastmi amorfními. [7]

Registrační číslo CAS-mezinárodně uznaný jednoznačný číselný kód používaný pro chemické látky, polymery, směs, slitiny, apod. Zaveden byl redakcí chemického referátového časopisu Chemical Abstracts, vydávaného Americkou chemickou společností.

2. SLOŽENÍ NÁTĚROVÝCH SYSTÉMŮ

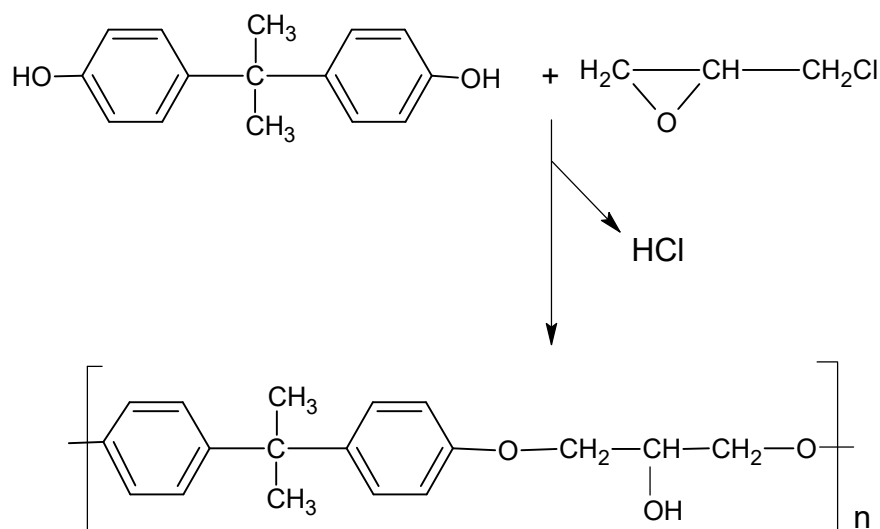
Produkty na bázi epoxidových pryskyřic použitelné jako podlahové či ochranné nátěry se vyrábí průmyslově a skládají se z mnoha komponent, kterými jsou kapalné i pevné látky. Hlavní složky tvoří pojivo a plnivo. Vedlejšími složkami jsou barviva a pomocné látky tzv. aditiva. Pojivem jsou epoxidové pryskyřice a vhodně zvolená aminová síťovadla. Jako plniv se nejčastěji využívá práškových materiálů jako baryt, křemičité moučky apod. Nátěrové systémy na bázi epoxidu jsou částicové kompozitní materiály.

2.1 Epoxidové pryskyřice

2.1.1 Epoxidové pryskyřice standardně průmyslově vyráběné

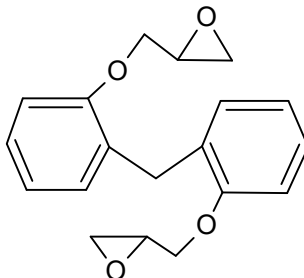
Pod pojmem epoxidové pryskyřice rozumíme sloučeniny, které obsahují v molekule více než jednu epoxidovou (oxiranovou) skupinu. Tato skupina je velmi reaktivní a na její reaktivitu s velkým počtem látek, vedoucí k zesíťovaným makromolekulárním produktům, spočívají aplikace těchto pryskyřic jako lepidel, zalévacích a lisovacích hmot, laminátů a lakařských pryskyřic. Při vytvrzování se neodštěpují vedlejší produkty a dochází jen k malému smrštění. Vytvrzené produkty mají výbornou přílnavost na kovy, sklo, keramiku, dřevo aj. Mají velmi dobré chemické a elektroizolační vlastnosti v poměrně široké oblasti teplot. Cenná je i jejich značná odolnost vůči vodě, roztokům alkálií a kyselin a některým rozpouštědlům. [8]

Pro úspěšný vznik bisfenol A epoxidové pryskyřice je nutno, aby zreagoval 1 mol bisfenolu A s alespoň 2 moly epichlorhydrinu. Reakce je ukončena tehdy, když není ve směsi již žádná fenolická skupina bisfenolu A. Reakce se děje přes chlorhydrinové meziproducty a v ideálním případě končí vznikem bisfenol A diglycidylether (DGEBA), čili bisfenol A epoxidové pryskyřice. Molekulovou hmotnost vzniklého DGEBA lze korigovat a to poměrem bisfenolu A a epichlorhydrinu. Výsledné produkty jsou lineární polyethery s terminálními epoxidovými skupinami a hydroxylovými skupinami podél nově vzniklého řetězce.

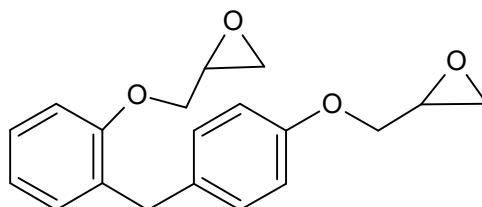


Obr. 1. Syntéza bisfenol A epoxidové pryskyřice z bisfenolu A (vlevo nahoře) a epichlorhydrinu [9]

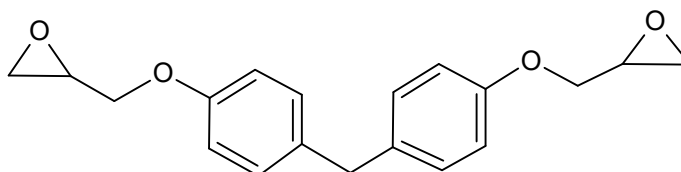
Bisfenol F je vyráběn reakcí fenolu s formaldehydem. Výsledkem reakce je směs izomerních kondenzovaných produktu o,o-(bisglycidylxyfenyl)-methanu (viz. Obr. 2.), o,p-(bisglycidylxyfenyl)-methanu (viz. Obr. 3.) a p,p-(bisglycidylxyfenyl)-methanu (viz. Obr. 4.)



Obr. 2. o,o-(bisglycidylxyfenyl)-methan



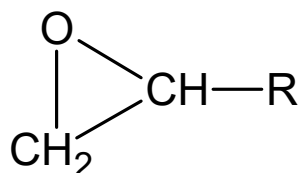
Obr. 3. o,p-(bisglycidylxyfenyl)-methan



Obr. 4. p,p-(bisglycidylxyfenyl)-methan

Ve srovnání s nemodifikovanou bisfenol A epoxidovou pryskyřicí má bisfenol F epoxidová pryskyřice mnohem nižší viskozitu, vyšší epoxidový index a vyšší epoxidovou funkčnost. Z hlediska technické aplikace je hlavním výsledkem těchto odlišností horší rozpustnost pryskyřic na bázi bisfenolu F v rozpouštědlech. Stejně jako bisfenol A pryskyřice i bisfenol F pryskyřice má tendenci krystalizovat. [9]

Nejvýznačnější skupinou epoxidových pryskyřic jsou produkty připravené alkalickou kondenzací látek s fenolickou hydroxylovou skupinou s epihalogenhydrinem, zejména s epichlorhydrinem. Při této kondenzaci probíhají dvě hlavní reakce: nejprve adice epoxidové skupiny epichlorhydrinu na fenolický hydroxyl, katalyzovaná přítomností alkálií, potom odštěpení chlorovodíku z vzniklých chlorhydrinetherů za vzniku epoxidové skupiny. Epoxidová skupina zůstává buď zachována, nebo dále reaguje s fenolickým hydroxylem další molekuly dianu za vzniku vyššemolekulárních látek. Kromě těchto hlavních reakcí probíhá ještě několik vedlejších, např. částečná hydrolýza epoxidových skupin vodou za zvýšené teploty na dioly. [8]



Obr. 5. Struktura oxiranové skupiny [9]

Epoxidové pryskyřice se připravují s M od cca 340 do 3800 g/mol podle použitého molárního poměru monomerů. Čím méně epichlorhydrinu připadá na 1 mol dianu, tím vyšší je molekulová hmotnost výsledné pryskyřice. [8]

Vlastnosti epoxidových pryskyřic je nutno charakterizovat parametry, které by vhodně vystihovaly požadované vlastnosti pryskyřice dle požadavků na výsledný (vytvrzený) produkt. Je důležité mít tyto faktory při výběru pryskyřice na zřeteli. Pro charakteristiku epoxidových pryskyřic se používají tyto termíny:

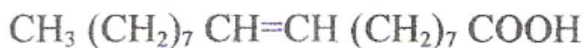
- epoxidový ekvivalent $E.E.$ = takové množství pryskyřice, které obsahuje jeden epoxidový ekvivalent, tzn. jednu epoxidovou skupinu
- epoxidový index $E.I.$ = počet epoxidových ekvivalentů v 1 g pryskyřice
- hydroxylový ekvivalent $H.E.$ = takové množství pryskyřice, která obsahuje jeden hydroxilový ekvivalent, tzn. jednu hydroxylovou skupinu
- molekulová hmotnost $M.H.$ = $\frac{2 \times 1000}{E.I.}$, kde $E.I.$ je epoxidový index
- epoxidová funkčnost pryskyřice $E.F.$ = $\frac{M.H.}{E.E.}$, kde $M.H.$ je molekulová hmotnost a $E.E.$ je epoxidový ekvivalent.

Asi 85% světové produkce epoxidových pryskyřice se vztahuje na reakci 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propanu (známého jako bisfenol A) a epichlorhydrinu. Samotný bisfenol A můžeme získat kyselé katalyzovanou reakcí 2 molů acetonu a fenolu. Epichlorhydrin vzniká reakcí propylenu s chlorem. [9]

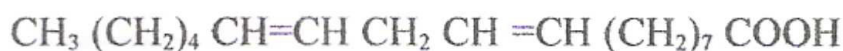
2.1.2. Epoxidové pryskyřice z obnovitelných zdrojů

Rozklad aromatických a cykloaromatických epoxidových pryskyřic vyráběných na bázi dianu je za spolupůsobení slunečního a ultrafialového záření doprovázen vznikem karcinogenních sloučenin. [10]

S ohledem na ekologickou problematiku je pro výrobu možno použít i jiné typy základních surovin, jakými jsou nenasycené mastné kyseliny. Zejména výhodné jsou kyseliny s dlouhým alifatickým řetězcem, a to především kyseliny obsahující 18 atomů uhlíku: kyselina olejová (Obr. 6), kyselina linolová (Obr. 7) a kyselina linoleová (Obr. 8) [10].



Obr. 6. Kyselina olejová



Obr. 7. Kyselina linolová



Obr. 8. Kyselina linoleová

Z nenasycených mastných kyselin vznikají pryskyřice s cykloalifatickými kruhy. Mají výhodu větší stability v přírodních podmínkách, neobsahují totiž aromatická jádra, absorbující sluneční záření, a tím ani nevytvářejí karcinogenní rozkladné látky. [10] Epoxidace nenasycených mastných kyselin se provádí kyselinou peroxyoctovou, peroxymravenčí, mravenčí za přítomnosti peroxidu vodíku (popř. i jiných oxidantů) [8] Reakce probíhá silně exotermicky a vyžaduje speciální zařízení a technologii, aby se zamezilo nebezpečí exploze [10]. Epoxidové pryskyřice s cykloalifatickými kruhy lze vytvrzovat stejnými tvrdidly jako dianové pryskyřice s tím, že k vytvrzování alifatickými aminy je potřebná vyšší teplota. Naopak epoxidy z nenasycených mastných kyselin rychleji reagují s anhydridy dikarboxylových kyselin [10].

Hlavní předností epoxidových nátěrů, připravených z rostlinných olejů, je jejich stabilita vůči slunečnímu záření [10].

2.2 Vytvrzování epoxidových pryskyřic

Vytvrzování epoxidových pryskyřic je proces, ve kterém se pomocí chemických reakcí převádějí nízkomolekulární, rozpustné a tavitelné epoxidové monomery a oligomery na netavitelné a nerozpustné polymery, které mají převážně trojrozměrnou strukturu. Pokud epoxidová pryskyřice nezreaguje s tvrdidlem, jinou reaktivní pryskyřicí nebo látkami obsahujícími aminové skupiny, nejsou vlastnosti chemické odolnosti, houževnatosti, adheze a tvrdosti nikdy dosaženy. Vytvrzovací reakce epoxidových pryskyřic mají vždy iontový charakter, reakce je urychlována přídavkem protodonorových sloučenin (alkoholy), které s epoxidovou skupinou vytvářejí vodíkové vazby. Ty pak usnadňují atak nukleofilu na uhlíkový atom epoxidového kruhu.

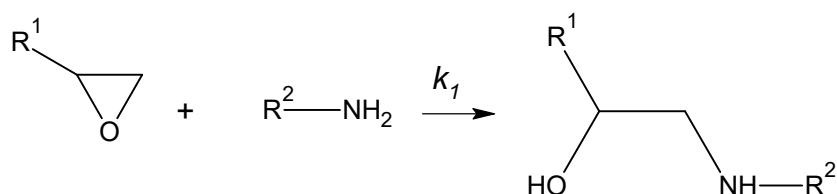
Vytvrzování epoxidových pryskyřic lze uskutečnit různými způsoby:

- polyadici probíhající na epoxidových skupinách,
- polykondenzací na přítomných hydroxylových skupinách,
- polymerací epoxidových skupin.

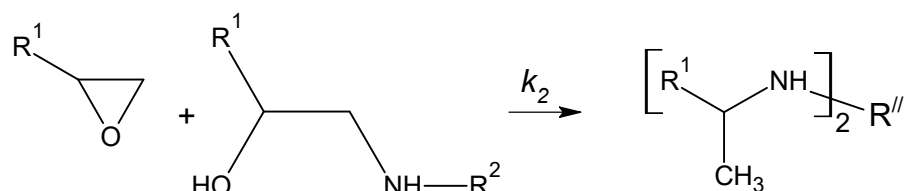
K adici na epoxidovou skupinu jsou vhodné v podstatě všechny sloučeniny s pohyblivými vodíkovými atomy. Největší význam má vytvrzování polyaminy a anhydridy polykarboxylových kyselin. [8] Vzhledem ke skutečnosti, že epoxidové nátěrové hmoty jsou prakticky výhradně vytvrzovány polyaminovými síťovadly, byly do této práce zahrnuty právě epoxidové systémy vytvrzované polyaminy.

2.2.1 Vytvrzování polyaminy

Během vytvrzování epoxidových pryskyřic látkami, jež obsahují volný elektronový pár je chemická vazba tvořena dle schématu $A + B \leftrightarrow A-B$, kde A donor nukleofilního charakteru (př. amin) a B je akceptor elektrofilního charakteru (př. epoxidová skupina). Epoxidové skupiny reagují také s látkami elektrofilního charakteru, jež napadají jejich kyslíkový atom, který má potom nukleofilní charakter. Reakce mezi epoxidovou a aminovou skupinou probíhá dle *Obr. 9. a 10.*



Obr. 9. Reakce epoxidové skupiny s primárním aminem

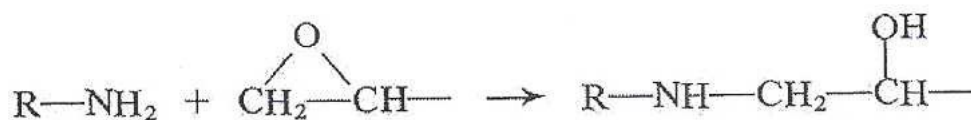


Obr.10. Reakce epoxidové skupiny se sekundárním aminem

Dvě výše uvedené reakce jsou reakcemi konkurenčními. V první reakci (Obr. 9.) vzniká sekundární amin s hydroxylovou skupinou v poloze α k dusíku. Dále reaguje s další epoxidovou skupinou za vzniku terciárního aminu, který již nemá žádný další vodík. Může pouze katalyzovat polymeraci epoxidové skupiny samotné, což v některých případech nastává. Principem této katalýzy je adice epoxidové skupiny na hydroxylovou skupinu reakčního produktu.

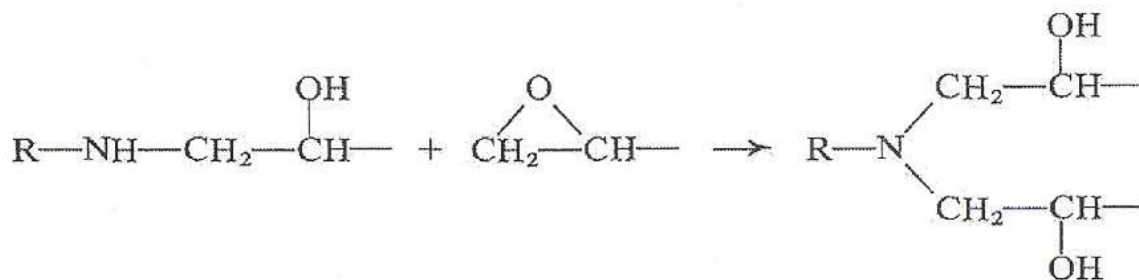
Jednotlivé reakce se velmi liší v reakční rychlosti, která je závislá jak na struktuře epoxidové pryskyřice, tak aminu. Reakce epoxidů s aminy má autokatalytický efekt. Vzrůst rychlosti je přičítán katalytickému vlivu vznikajících hydroxylů. Látky obsahující hydroxylovou skupinu mají vliv na reakční rychlost a často se některé z nich, zejména kyseliny a fenoly, používají jako akcelerátory, které jsou donory vodíkového atomu. Akceptory vodíku pak mají na rychlost reakce retardační charakter (př.: ethery, estery). [9]

Primární a sekundární alifatické polyaminy dovolují vytvrzovat epoxidy za normální teploty. Reakce probíhá za vzniku hydroxylové a sekundární aminoskupiny (Obr. 11).



Obr. 11. Vznik hydroxylové a sekundární aminoskupiny [8]

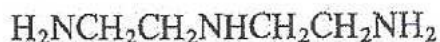
Vzniklá sekundární aminoskupina reaguje stejným způsobem za vzniku terciární aminoskupiny (Obr. 12).



Obr. 12. Reakce sekundární aminoskupiny za vzniku terciární aminoskupiny [8]

Pro vznik zesíťovaného produktu je zapotřebí, aby použitý polyamin měl v molekule min. 3 aktivní atomy vodíku.

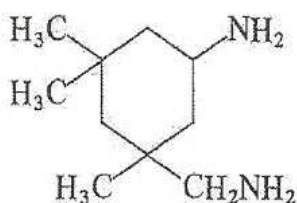
Nejčastěji se používají diethylentriamin (Obr. 13), triethylentetramin (Obr. 14), isoforondiamin (Obr. 15) a směs 2,2,4- a 2,4,4-trimethylhexamethyldiaminu (Obr. 16).



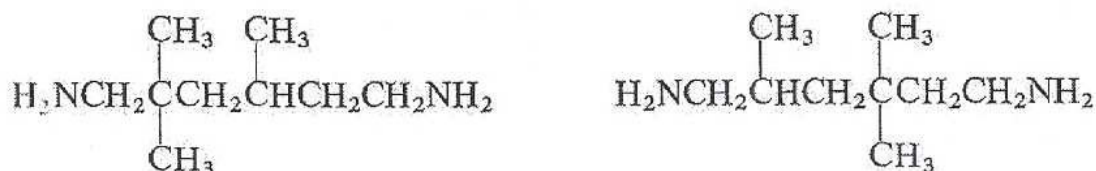
Obr. 13. Diethylentriamin



Obr. 14. Triethylentetramin



Obr. 15. Isoforondiamin



Obr. 16. 2,2,4- s 2,4,4-trimethylhexametyldiamin

Nízkomolekulární alifatické polyaminy jako síťovadla poskytují při vyšší vlhkosti vzduchu a nižší teplotě filmy, které následkem reakce polyaminů s CO₂ a vodní párou vytvářejí uhličitany, projevující se zakalením povrchu. Tento jev se neprojevuje při vytvrzování cykloalifatickými polyaminy. Alifatickým polyaminům se co do účinku blíží polyaminoamidy připravované reakcí dimérních mastných kyselin s alifatickými polyaminy. Polyaminoamidy jsou tedy relativně nízkomolekulární produkty, jejichž molekuly jsou zakončeny primárními aminoskupinami na alifatickém řetězci. [8] Vytvrzování je poněkud pomalejší než s alifatickými polyaminy, takže životnost směsi síťovadla s pryskyřicí je delší. Vytvrzené filmy jsou houževnatější, ale méně odolné vůči rozpouštědlům a kyselinám. Polyaminoamidy se používají hlavně pro dvousložková lepidla, tmely a nátěrové hmoty. Dobrými síťovadly jsou kondenzační produkty fenolu s diethylentriaminem a formaldehydem. Jsou to viskózní kapaliny, které vzhledem k urychlujícímu účinku fenolického hydroxyly vytvrzují epoxidy značně rychleji než polyaminoamidy. Používají se zejména opět pro různé tmely a lepidla. Ve srovnání s alifatickými polyaminy poskytují aromatické polyaminy vytvrzené produkty s vyšší tvarovou stálostí za tepla, vyššími mechanickými pevnostmi, lepšími elektroizolačními vlastnostmi a lepší odolností proti chemikáliím. Nejběžnější z těchto tvrdidel jsou *m*-fenylendiamin nebo 4,4'-diaminodifenylmethan [8].

2.3 Reaktivní a nereaktivní ředidla

Pryskyřice a síťovadla pro epoxidové systémy mají vysokou molekulovou hmotnost a viskozitu, kterou je třeba efektivně snížit, jinak jsou systémy prakticky nezpracovatelné tzn. neaplikovatelné. Základní možnosti snížení viskozity jsou tři a rozdělujeme podle nich epoxidové systémy do třech kategorií:

- Rozpouštědlové epoxidové systémy
- Bezrozpouštědlové epoxidové systémy
- Vodouředitelné epoxidové systémy.

Nejstarším typem jsou systémy rozpouštědlové. Obsahují obvykle 60-80 hmotnostních procent vhodného rozpouštědla (butylacetát, xylen, toluen, atd), které se po aplikaci v celém svém objemu vypaří. Dochází tak k velkým emisím nebezpečných látek a značnému smrštění polymerů.

Novějším typem systémů jsou systémy bezrozpouštědlové. Na snížení viskozity epoxidových pryskyřic bezrozpouštědlových systémů se používají tzv. reaktivní ředidla. Reaktivními ředidly jsou myšleny epoxidové pryskyřice o velmi nízké viskozitě. Přehled reaktivních ředidel je uveden v *Tabulce 1*. Pro snížení viskozity síťovadel bezrozpouštědlových systémů se používají neodpařující se ředidla. Nejčastěji používaným neodpařujícím se ředidlem je benzylalkohol. Benzylalkohol se při výrobě a aplikaci bezrozpouštědlového epoxidového systému prakticky neodpařuje, avšak po celou dobu životnosti epoxidového systému z něj povolna vytěkává. Proto nelze například systémy s obsahem benzylalkoholu použít pro výrobu nátěrových hmot, které jsou určeny pro styk s pitnou vodou nebo požívatinami.

Benzylalkohol a reaktivní ředidla do celkového obsahu cca 5-10 hm.% ovlivňují zpravidla jen málo vlastnosti výsledného systému. Nad touto hladinou však dochází obvykle k rapidnímu poklesu mechanických vlastností, zejména pevnosti v tlaku. Dále dochází k nárůstu flexibility a ke snížení chemických a tepelných

odolností výsledného epoxidového systému. Ve vyšších množstvích působí zvláště benzylalkohol jako inhibitor polymerizace. [9]

Vodouředitelné epoxidové systémy používají pro snížení viskosity destilovanou (deionizovanou) vodu. Epoxidy nejsou samy o sobě ve vodě rozpustné, ani vodou ředitelné, a tak je nutno vytvořit emulzi epoxidová pryskyřice-voda, případně aminové síťovadlo-voda. Pro přípravu stabilní emulze epoxid-voda (nebo amin-voda) je nutná vhodná dispergační technologie a dale dispergační aditiva, která pomáhají stabilizovat emulzi. Takto vytvořené stabilní emulze epoxid-voda (amin-voda) jsou dale již vodou ředitelné. Nejčastější obsah vody v takových emulzích je cca 40-70 hmotnostních %.

2.3.1. Reaktivní ředidla

Reaktivní ředidla jsou epoxidovou skupinu obsahující nízkoviskózní kapaliny na bázi glycidyl eteru, které reagují se síťovadlem a stávají se součástí polymerní epoxidové sítě. Reaktivní ředidla se zejména používají za účelem snížení viskosity epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A nebo bisfenolu F. Nižší viskozita udává epoxidovým systémům zejména lepší zpracovatelnost. Reaktivní ředidla se používají ve formulacích bezrozpouštědlových nátěrů také jako aditiva zlepšující v kombinaci s jinými polymery adhezi nebo jako aditiva stabilizující polymer proti degeneračním procesům. Mohou být také použita jako aditiva optimalizující vlastnosti jako odolnost v rázu, pružnost, zlepšující množství přijmutelného plniva a nebo odolnost epoxidových systémů vůči rozpouštědlům. [15]

Některá reaktivní ředidla mohou tendenci ke krystalizaci zvyšovat, jiná zase mírně snižovat. Nejpoužitelnější reaktivní ředidla jsou zahrnuta do testování tendence ke krystalizaci dle ISO 4895 Plasty – Tekuté epoxidové pryskyřice - Zjištění tendence ke krystalizaci v rámci Fáze I Praktické části této disertační práce.

Viskozita reaktivních ředidel se pohybuje nejčastěji kolem 50 mPa.s při 25°C. Viskozita epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A (CAS 25068-38-6) je cca 12.000 mPa.s při 25°C. Pro příklad: směs 80 hmotnostních % epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A (CAS 25068-38-6) a 20 hmotnostních % reaktivního ředidla C12-C14 glycidyl etheru (60609-97-2) má viskozitu cca 600 mPa.s při 25°C.

Monofunkční alifatická reaktivní ředidla		
Chemické složení	Viskozita [mPa.s] při 25°C	Vliv na vlastnosti epoxidového systému
C12 - C14 glycidyl ether	270 - 300	zlepšuje odolnost v rázu, výborná ředící schopnost
C12 - C13 glycidyl ether	275 - 300	žádný výrazný vliv
2 - ethyl hexyl glycidyl ether	215 - 230	žádný výrazný vliv
C8 - C10 glycidyl ether	225 - 245	žádný výrazný vliv
Difunkční alifatická reaktivní ředidla		
Chemické složení	Viskozita [mPa.s] při 25°C	Vlastnosti
1,4 - Butanediol diglycidyl ether	130 - 145	dobrá ředící schopnost

1,4 - Butanediol diglycidyl ether	120 - 130	zlepšuje smáčení podkladu
1,6 - Hexanediol diglycidyl ether	147 - 161	střední ředící schopnost, výrazně neovlivňuje vlastnosti
Cyklohexan dimethanol	145 - 165	nezhoršuje mechanické parametry, nižší ředící schopnost
Neopentyl glycol diglycidyl ether	130 - 145	významně nezhoršuje mechanické parametry, nižší ředící schopnost
Polypropylen glycol diglycidyl ether	315-335	zvyšuje flexibilitu, zlepšuje dispergovatelnost
Alifatický diglycidyl ether s dlouhými řetězci	385 - 405	zvyšuje flexibilitu a průtažnost, zlepšuje odolnost v rázu
Dipropylen glycoldiglycidyl ether	165 - 180	zlepšuje odolnost v rázu a flexibilitu
Trifunkční alifatická reaktivní ředidla		
Chemické složení	Viskozita [mPa.s] při 25°C	Vlastnosti
Trimethylol propan triglycidyl ether	130 - 150	žádný výrazný vliv
Glycidyl ether na bázi ricinového oleje	500 - 600	vylepšuje flexibilitu a odolnost v rázu, nízký zápach, zcela netěkavý
Multifunkční alifatická reaktivní ředidla		
Chemické složení	Viskozita [mPa.s] při 25°C	Vlastnosti
Pentaerythritol na bázi polyglycidyl etheru	150 - 165	nízká viskozita
Středně viskózní polyglycerol na bázi glycidyl etheru	160 - 180	promotér adheze

Tab. 1. Přehled reaktivních ředidel pro bezrozpouštědlové epoxidové systémy

2.4. Plniva

2.4.1. Teorie plnění, vliv plniv na epoxidový systém

Vícevrstvé průmyslové polymerní podlahy a nátěry jsou plněny většinou v rozsahu 10 - 45 % svého objemu.[11] Zvolené částicové plnivo definuje fyzikální parametry nového materiálu, majoritně ovlivňují cenu, zpracovatelské a následně užité vlastnosti podlahové či nátěrové hmoty. [9] Některá plniva mohou také výrazně zlepšit určité vlastnosti materiálů. Nejčastěji používaná plniva v dnešní době jsou: mletý vápenec nebo křída, křemelina, mletý křemen, atd. Prioritně je ale používán křemičitý písek. [11]

Plniva může s ohledem na jejich původ roztrždit na:

-přírodní (primární) – jedná se o materiály, které se těží a následně upravují na požadované vlastnosti např.: křemičitý písek, kaolin, mastek, slída atd.

-průmyslově vyráběné – materiály, které se vyrábějí přímo na požadované vlastnosti, jejich nevýhodou je poměrně vysoká cena např.: flaky = vločky, křemenné sklo atd.

-plniva na bázi druhotných surovin – materiály, které se získávají z odpadů, např. čištěním a úpravou granulometrie mohou částečně nebo i úplně nahrazovat plniva přírodní, nebo průmyslově vyráběná např.: odprašky, popílky, skelný recyklát, struska atd. [11]

Volba materiálů, které lze použít jako plnivo je omezena již známými vlastnostmi a limity. Hlavní limitní faktor je založen na chemické nekompatibilitě mezi plnivem a základní matricí. Jedním z příkladů jsou materiály na bázi silikonu. Plnicí hmoty musí být zcela inertní ve vztahu k celému systému. Tyto materiály nemohou být zapojeny do procesu polymerace. Také nesmí docházet k extrakci složek plnicího systému do materiálu. [11]

Specifická hmotnost plniva musí být vyšší než specifická hmotnost pojivové báze, aby nedocházelo k vyplavování plniv z matrice, avšak zároveň nesmí být významně vyšší z důvodu následné vyšší tendence k sedimentaci plniva v matrici. Specifická hmotnost pojivových bází, do kterých je plnivo určeno je cca 1,0 - 1,2 g/cm³. Je tedy nezbytné, aby plnivo nemělo specifickou hmotnost nižší než 1,3 g/cm³. V případě, že by specifická hmotnost plniva klesla pod 1,3 g/cm³ došlo by k vyplavování plniva na hladinu pojivové báze, což je nežádoucí. Specifická hmotnost by neměla překročit hodnotu 4,0 g/cm³. V případě plnění pojivové báze epoxidového systému korundem, který má specifickou hmotnost 4,0 - 4,1 g/cm³, můžeme pozorovat zvýšenou tendenci sedimentace, která výrazně zkracuje skladovatelnost výsledného produktu. [11]

Důvodem pro pečlivou volbu plniva z pohledu specifické hmotnosti je, aby plnivo mělo takovou specifickou hmotnost, která mu umožní stav tzv. ve fázi vznosu. Plnivo tedy nebude mít tendenci výrazně sedimentovat v krátkém časovém úseku (tj. týdny) a nebude mít ani tendenci vyplavávat na hladinu nebo k povrchu pojivové báze. Po dokonalé dispergaci v míchacím zařízení bude distribuce plniva v objemu stabilní alespoň po dobu několika týdnů. Sedimentace je, kromě specifické hmotnosti částic, významně ovlivněna (podpořena x zpomalena) tvarem a velikostí částic, a dále viskositou a specifickou hmotností disperzního prostředí. Se stoupající viskositou disperzního prostředí se zpomaluje proces sedimentace. [11]

Jak již bylo zmíněno v předchozím odstavci, tvar a velikost částic mají zásadní vliv nejen na sedimentaci, ale i na mnoho dalších stěžejních vlastností hmoty. Mezi nejpodstatnější vlastnosti, které jsou granulometrií a tvarem částic ovlivněny patří:

a) Krystalizace

Nečistoty, obvykle nepatrné částicové látky, obvykle působí jako krystalizační jádra v neplněných systémech. Iniciují formování krystalů a podílejí se na propagaci růstu krystalů. Plniva jen velmi vzácně iniciují krystalizaci vzhledem k větší velikosti částic a jejich vyššímu obsahu. Plniva ve skutečnosti obvykle působí jako inhibitory krystalizace. [17]

b) Sedimentace

Velikost a tvar částic ovlivňuje významně sedimentaci plniva v pojivové bázi a udává přístup k formulaci a výrobní technologii, limituje dobu skladování a další parametry. Je třeba dobře zvážit, jakým způsobem bude plnivo sedimentovat a předpovědět tak jeho využitelnost v dané polymerní bázi.

V průběhu sedimentace dochází k rozdělení jednotlivých frakcí dle velikosti částic, jelikož rychlost sedimentace částic s velkým poloměrem je vyšší než rychlost sedimentace částic s menším poloměrem.

Rychlost usazování částice lze odhadnout za použití matematického aparátu. Nejčastěji se výpočet zjednodušuje předpokladem kulového tvaru částice za atmosférického tlaku 101325 Pa. Je třeba znát průměr částice a její specifickou hmotnost, dále specifickou hmotnost a viskozitu kapaliny při dané teplotě. Na pohyb částice má vliv odpor prostředí (třecí síly) $F_{\text{tření}}$, gravitační síla F_{grav} , vztlaková síla F_{vztlak} .

Po dosažení rovnováhy sil působících na částici se částice začne pohybovat kontinuální rychlostí, tzv. pádovou rychlostí μ_p . Počáteční ustavení rovnováhy sil trvá zlomek sekundy a rovnoměrného pohybu částice se dosáhne za $\tau \rightarrow \infty$. Je tedy ve výpočtech zanedbáno a udává se $\mu = \mu_p \cdot 0,99$, kde μ je rychlost sedimentace částice. Předpokládáme - li částici kulového tvaru, můžeme rychlost sedimentace částic v kapalině vyjádřit pomocí rovnice:

$$\mu = 2g \cdot (\rho - \rho_k) \cdot r^2 \cdot \eta_k$$

Kde:

μ rychlost sedimentace [m.s⁻¹]

ρ specifická hmotnost částice [kg.m⁻³]

ρ_k specifická hmotnost kapaliny [kg.m⁻³]

η_k viskozita kapaliny [Pa.s.]

r poloměr částice [m],

g teoretická střední hodnota gravitačního zrychlení na povrchu Země, která má hodnotu 9,823 m.s⁻².

Vztah dále předpokládá, že koncentrace částic je nízká a vzájemně se neovlivňují. [12] V tomto vztahu nejsou brány v úvahu další vlivy, které mohou rychlost sedimentace částice ovlivnit jako například vliv tvaru částic, vliv koncentrace částic, vliv stěn nádoby, vliv polydisperzity částic, atd. Tento vztah je vhodný pro prvotní odhad rychlosti sedimentace v kapalině. Vždy je nutno ověřit výpočet experimentálně.

Zjistit tvar částice a zohlednit jeho vliv na rychlost sedimentace je jedna z nejnáročnějších částí v rámci charakteristiky plniva. Právě proto se pro výpočty nejčastěji zobecňuje kulový tvar částic. Izolovaná částice se bez ohledu na to, jak byla do kapaliny vnořena, velmi rychle orientuje do nejstabilnější polohy. Nejstabilnější poloha je taková, kdy je odpor částice vůči usazování maximální. Podle tohoto zjednodušeného výkladu ploché a podlouhlé částice při sedimentaci leží. Ve skutečnosti je však nejstabilnější poloha dynamická, tzn., částice vykonávají kývavý pohyb těsně kolem nejstabilnější polohy.

Chování nekulové částice se velmi odlišuje od chování kulové částice při sedimentaci a je nutno jej charakterizovat. Vzhledem k velkému množství faktorů, které rychlost sedimentace ovlivňují, se pro charakteristiku způsobu sedimentace používají různá kritéria a veličiny. Je třeba vždy brát do úvahy nejen parametry částice, ale také parametry kapaliny (zejména viskozita a specifická hmotnost). Vliv zvýšené koncentrace částic na usazování představuje složitý jev. Částice se navzájem ovlivňují. Vzhledem k izolované částici se částice uspořádané vertikálně usazují rychleji a částice uspořádané horizontálně pomaleji. Příčinou je tok vytěsňované kapaliny opačným směrem, který částici při usazování brzdí. Vliv koncentrace na rychlost usazování je značný. Při větší koncentraci částic v suspenzi je rychlost usazování menší. [11]

c) Reologické vlastnosti

Tvar a velikost částic mají významný vliv i na rozlivové vlastnosti výsledného systému. Nesprávně zvoleným tvarem, velikostí či poměrem frakcí lze ovlivňovat aplikační, estetické a funkční vlastnosti epoxidového systému. Vždy je třeba vyskládat distribuční

křivku tak, aby obsahovala jak jemnější, tak hrubší frakce, a to dle konkrétního použití. Monofrakční plnivo neposkytuje systému dobré rozlivové vlastnosti. Existují, ale i výjimky z tohoto pravidla, a to zejména v případě chemicky odolných plniv, která plní funkci zcela odlišnou. Jejich funkce je nejčastěji taková, že vytvářejí lamelu, která zvyšuje chemickou odolnost souvrství. V tomto případě je monofrakční plnivo s diskovitým tvarem částic výhodou. Specifickým způsobem se také plní tzv. polymerbetony či polymer malty. Jako plnivo pro daný účel slouží nejčastěji sušený křemičitý písek o max. zrnitosti 1 – 1,5 mm. Na kvalitu vytvrzeného polymerbetonu má značný vliv zrnitost plniva, stupeň naplnění i tvar zrn. Rozložení jednotlivých frakcí plniva z hlediska velikosti zrn zásadně ovlivňuje vlastnosti polymerbetonu. Teoreticky by nemělo plnivo obsahovat spojitě všechny velikosti zrn. Jejich poměr (v procentech) je určen grafickou závislostí podle Fullerovy rovnice:

$$w=d*100$$

Kde:

w množství plniva, které projde sítem o průměru ok d

d průměr ok [mm]

D max. průměr zrn plniva [mm]

V epoxidových systémech zajišťují hrubší podíly schopnost rozlivu, jemnější podíly zajišťují jistou míru tixotropie a zpomalují sedimentaci hrubších podílů. Vhodně nastavit správnou distribuční křivku je otázkou teoretické přípravy, ale zejména experimentálních testů. Jiná plniva o stejné distribuční křivce mohou mít na systém naprosto odlišný efekt. Jiný typ aplikace či jiná výsledná tloušťka vyžadují rozdílný přístup. Jedno ze základních pravidel při formulaci a volbě plniva je, že největší zrno plniva by mělo mít velikost maximálně 2/3 tloušťky vrstvy.

Z tabulky *Tab.2.* je zřejmé, že majoritní podíl, cca 60 - 80 hm.%, tvoří částice o velmi podobné zrnitosti, které souboru částic udávají střední zrnitost. Zbytek částic souboru, tj. cca 20 - 40 hm.%, jsou částice o větší nebo menší zrnitosti než je majoritní podíl, přičemž cca 3/5 zbytku tvoří jemnější podíly než je majorita a 2/5 tvoří hrubší podíly než je majorita.

Správnou distribuční křivku plniva je vždy třeba nastavit experimentálně pro konkrétní případ. [13]

2.4.2. Nanočástice

Jedná se o částice látky, jejichž rozměry se pohybují v jednotkách až stovkách nanometrů tj. 10^{-9} m. Vlastnosti látek v nano rozměrech se většinou diametrálně odlišují od běžných vlastností těchto látek. Nanočástice se i v roztoku chovají jinak nežli částice, které mají rozměry větší než 10^{-9} m. Jejich využívání jako plniva je zatím do jisté míry neprobádaná oblast.

Aby došlo k rozvoji technických kompozitů, použila celá řada vědců anorganická plnivak tomu, aby se posílily vlastnosti epoxidových pryskyřic a dalších polymerů. Celá řada provedených výzkumů byla zaměřena na začlenění nízkého a vysokého poměru nanoplňiv, která demonstrovala svou schopnost vylepšit houževnatost polymerních materiálů a další velice důležité vlastnosti, např. odolnost proti opotřebením a měrný elektrický odpor. Nanočástice omezují deformaci polymerní matrice méně než mikročástice, protože jsou lépe začleněny do struktury polymeru. V závislosti na více nebo méně silných interakcích s maticí vyplývá, že ovlivňují deformační mechanismy v polymeru v mikro nebo dokonce v nanoměřítku. [21].

Speciální vlastností nanočástic je jejich vysoký specifický povrch. Vysoký specifický povrch plniv je vhodný pro vytvoření fázového rozhraní ve směsi, což vede

k dokonalému rozptýlení modifikátoru v matrici. Do jaké míry bude fázové rozhraní ovlivňovat vlastnosti směsi závisí např. na velikosti jeho silového působení. [21].

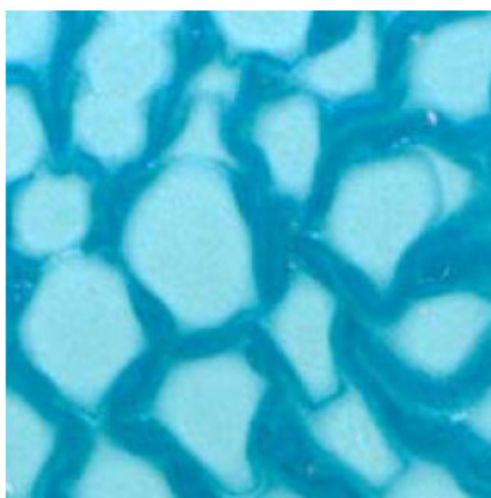
Vysoké materiálové náklady, komplikované zpracování a omezenost výrobních technologií brání produkci a použití těchto nanočástic ve velkém průmyslovém měřítku. Stále se totiž vyskytují potíže spojené s rovnoměrnou distribucí jednotlivých částic v matrici. [21]

Fyzikální vlastnosti dle DIN	DORSILIT KŘEMIČITÉ MOUČKY								MIKRO - DORSILIT		
	1600	2500	3600	4900	6400	10000	12100	16900	405	120	110
LSS / Sedigraph	MA-%	MA-%	MA-%	MA-%	MA-%	MA-%	MA-%	MA-%	MA-%	MA-%	MA-%
>160 µm	3										
100 - 160 µm	14										
>125 µm		4									
63 - 125 µm		26									
>100 µm			4								
63 - 100 µm	19		13								
>90 µm				2							
63 - 90 µm				6							
>71 µm					3						
63 - 71 µm					3						
>63 µm						3					
40 - 63 µm	21	24	15	25	24	22					
>50 µm							4				
40 - 50 µm							7				
>40 µm								4	0,5		
30 - 40 µm								7			
20 - 40 µm	15	17	27	22	24	26	30		11,5		
20 - 30 µm								19			
10 - 20 µm	12	13	16	20	21	21	28	30	18		
>10 µm										19	9
6 - 10 µm									15	25	23
4 - 10 µm	10	10	16	16	15	18	17	23			
4 - 6 µm									15	20	22
2 - 4 µm						7	10	8	20	18	23
<4 µm	6	6	9	9	10						
<2 µm						4	4	9	20	18	23
Střední zrnitost [µm]	45	42	31	23	22	20	17	14	6	5,6	4,4
Spec.Povrch dle BET [m ² /g]	0,58	0,61	0,72	0,83	0,89	0,97	1,14	1,36	1,5	2,16	2,65
Sypná hmotnost [g/ml]	1,11	1,07	1	0,94	0,93	0,91	0,88	0,83	0,69	0,6	0,51
Měr. h. seřesná [ml/g]	0,55	0,57	0,61	0,66	0,67	0,68	0,7	0,71	0,87	0,94	1,1
Olejové číslo [g/100g]	17	18	18	19	19	20	21	22	25	28	29
Bélost R 457 abs. [%]	74	74,5	75,9	77	77,5	78,5	78,2	80,8	79,5	80	81,8
Měrná hmotnost [g /ml]	2,63										
pH	6 až 8										
Vlhkost [%]	< 0,1										
Tvrdost dle Mohse	7										

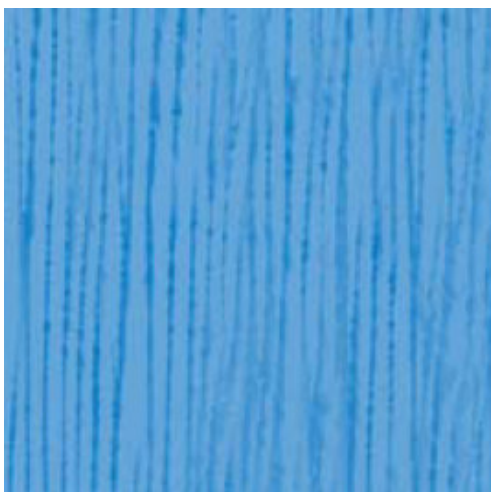
Tab. 2. Sítové rozborů plniv pro podlahové epoxidové systémy. [14]

2.5. Pigmenty

Používají se jak organické, tak anorganické pigmenty. Pigmentové prášky o velikosti zrn cca 10 μm . se do epoxidových nátěrových hmot zpracovávají jako systémy dispergované v matricích. Těmito matricemi mohou být organická ředidla, nebo přímo epoxidové pryskyřice. Dále se do matrice k práškovým pigmentům přidávají speciální aditiva tzv. dispergátory, která usnadňují samotný proces dispergace a stabilizují výsledné disperze tzn. zabraňují flokulaci a sedimentaci nebo vyplavování dispergovaných pigmentových částic. Tím tato aditiva také zlepšují kompatibilitu disperze, tj. pigmentové pasty, a epoxidové nátěrové hmoty, a přecházejí tak vzniku defektů nátěrových systémů jako je např. „silking“ nebo Bénárdovy buňky viz. Obrázek 17 a 18. Tyto defekty jsou způsobeny špatnou dispergací plniva a zároveň příliš vysokým povrchovým napětím epoxidového nátěrového systému. Obě příčiny se dají úspěšně řešit sofistikovaným přístupem k aditivaci nátěrového systému.



Obr. 17. Bénárdovy buňky, foto povrchu reálného nátěru. [16] Použitý bílý a modrý pigment.



Obr. 18. Silking, foto povrchu reálného nátěru. [16] Použitý bílý a modrý pigment.

Samotný dispergační proces může probíhat různými způsoby. Mezi nejčastěji používané technologie patří perlový mlýn pro uzavřenou kontinuální mokrou jemnou

desintegraci a dispergaci nátěrových hmot a jiných podobných produktů nebo košový mlýn pro diskontinuální mokré jemné mletí nátěrových hmot.



Obr. 19. Košový mlýn



Obr. 20. Perlový mlýn

2.6. Pomocné látky

Především se jedná o dispergační přísady, usnadňující dispergaci pigmentů a plniv, přísady upravující zpracovatelnost, konzervační přísady, hydrofobizační přísady aj.

Průmyslově vyráběné ochranné hmoty jsou tedy vyváženou kombinací veškerých komponent, tak aby vykazovaly optimální zpracovatelnost, fyzikální a mechanické vlastnosti. [11]

3. TECHNOLOGIE NÁTĚROVÝCH SYSTÉMŮ

3.1. Základní rozdělení nátěrových systémů

Nátěry můžeme rozdělit na transparentní a pigmentové, podle způsobu zasychání, podle nanášení jednotlivých vrstev v systému, podle účelu použití, podle odolnosti aj, ze kterých nejdůležitějším dělením jsou:

3.1.1. Podle odolnosti nátěru

Existují nátěry vnitřní (do interiéru), exteriérové (odolné proti povětrnostním vlivům), odolné proti chemikáliím a vodě, odolné proti vysokým teplotám, odolné proti autoklávování. Vlivy prostředí do značné míry limitují volbu nátěrového systému a tím i jeho životnost. Proto se jednotlivá prostředí dále rozlišují i podle stupně agresivity, tj množství látek působících na nátěr (např. prostředí velmi lehce, středně, těžce a extrémně agresivní apod.).

3.1.2. Podle užitných parametrů

- Hydrofobizace nebo penetrace, omezující částečně průnik kapalných médií do povrchu konstrukce
- Nátěry, blokující průnik oxidu uhličitého a vody do povrchu konstrukce, zároveň dobře prostupné pro vodní páru.
- Nátěry, blokující průnik plyných i tekutých médií do povrchových vrstev konstrukce, zvláště odolné vůči specifickým agresivním médiím (SO_2 , SO_3)
- Nátěry, blokující průnik plyných a kapalných médií do povrchu konstrukce, schopné překlenout statické, případně aktivní trhliny definované šířky.

Povrchové úpravy ve formě nátěru jsou nejnamáhavější část stavební konstrukce. Prudké změny teploty venkovního prostředí v průběhu denního cyklu, umocněné často přímým slunečním svitem, vyvolávají délkové změny povrchové vrstvy a tím do ní a do styčné plochy s podkladem střídavě vnášejí smyková napětí, neboť do podkladní vrstvy se přenesou změny teploty opožděně a většinou v menší hodnotě. Způsobovaná napětí jsou tedy výsledkem retardovaného přenosu tepelné energie průřezem vrstev povrchové úpravy. Dalším faktorem, zatěžujícím obvykle povrchové úpravy, je voda. Je-li povrchová vrstva savá, představuje voda do ní nasáklá velké nebezpečí zejména v zimním období, kdy dochází ke zmrazovacím cyklům. Vlastnosti a zásady, které by pro povrchové vrstvy měly být dodrženy jsou především:

- kompatibilita materiálů, soudržnost mezi novými materiály a stávajícím podkladem

- pružnost povrchové vrstvy: v případech málo pružných vrstev zajistit jejich pružné kotvení k podkladu (použití flexibilní lepicích tmelů apod.)
- hydrofobita, nízký difuzní odpor

Vhodná síla vrstvy je základním principem pro klasifikaci těchto materiálů. Běžně se uvádí rozsah hodnot, kde nižší hodnota je obvykle stanovena maximální velikost zrna a množství pojiva, vyšší hodnota je dána rizikem popraskání. Standardizovaná klasifikace stěrkových materiálů neexistuje a tak se tyto hodnoty u různých materiálů aplikovaných na různé plochy překrývají.

3.2. Správný návrh a správná realizace nátěrového systému

V průběhu projektové přípravy je vhodné znát druh i stav podkladu a stanovit provozní podmínky podlahy tzn. mechanické zatížení, chemické a tepelné zatížení, popř. další požadavky na bezpečnost, estetiku či omezení pro realizaci, apod. [18]

3.2.1. Faktory určující výběr nátěrového systému

Prvním krokem je správný výběr ochranného materiálu, který je především závislý na faktorech popsanych v této kapitole. Mimo jiné je vhodné znát druh i stav podkladu a stanovit provozní podmínky konstrukce tzn. předpokládané mechanické, chemické a tepelné zátěže.

3.2.1.1. Podklad, typy a vlastnosti

- a) beton – vyzrálý či nevyzrálý – suchý či vlhký
- b) dlažba
- c) terazo
- d) kov
- e) dřevo apod.

a další vlastnosti podkladu jako například:

- stabilita podkladu a jeho spojení se základní konstrukcí, konstrukční dilatace
- pevnost podkladu – jeho soudržnost
- výskyt rozpínavých trhlin v podkladu.

3.2.1.2. Druh dopravy a mechanického zatížení

- a) pěší doprava: gumové podrážky, okované boty, apod.
- b) vozová doprava: pryžová kola, ocelová kola, apod.
- c) manipulace s těžkými břemeny, apod.

3.2.1.3. Chemické zatížení

druhy chemikálií, jejich koncentrace, jejich teploty a délka styku s podlahou

3.2.1.4. Metody čištění

- a) smetákem
- b) škrabkou
- c) tlakovou vodou, parou, atd.

- d) jiným způsobem
- a intervaly v nichž bude podlaha čištěna

3.2.1.5. Vyžadované bezpečnostní faktory

- a) protismyk
- b) antistatické vlastnosti
- c) hořlavost
- d) hygienické požadavky
- e) jiné faktory

3.2.1.6. Vzhledové požadavky

- a) standart průmyslové podlahy
- b) požadavek na zvýšený estetický vzhled [18]

3.2.1.7 Další

- Očekávané rozpětí teplot, rychlé změny teplot

3.2.2. Podklad

Pro správnou funkci ochranného polymerního systému je důležitý druh podkladu, jeho stabilita a spojení se základní konstrukcí, pevnost podkladu, případně výskyt trhlin. Vhodný podkladový povrch musí plnit několik zásadních podmínek, které zajistí kvalitní spojení ochranného materiálu s podkladní vrstvou a tím jejich dobré spolupůsobení. Podkladní povrch by měl být pevný, únosný, homogenní a dobře spojený s nosnou konstrukcí, dále čistý prachu, mastnot a všech dalších nečistot, které mohou působit jako separátor. Neměl by obsahovat velké množství pórů a jeho maximální zbytková vlhkost by neměla převýšit 4 %.

Ochranné materiály je všeobecně možno použít na beton, dlažbu, teraco, kov, dřevo apod. [11]

3.2.1.1 Nové betonové desky a betonové mazaniny

Aby se vysoká mechanická pevnost finální ochranné vrstvy náležitě využila, měla by být betonová mazanina s ocelovou výztuží speciálně strojně vyhlazena (zagletována) a ve výsledku musí dosáhnout nejméně stejné pevnosti jako podkladový beton, tj. pevnost v tlaku 30 N.mm⁻² a více. Mazanina by měla být vytvrzená cca 28 dní s max. zbytkovou vlhkostí do 4 %. Pevnost jejího povrchu by měla být min. 1,5 N.mm⁻² (při odtrhu). Doba zrání betonu závisí na druhu použitého cementu, obsahu vody v betonové směsi, tloušťce vrstvy a okolním klima; zpravidla jsou to čtyři týdny. Požadovaná rovinnost dokončeného povrchu závisí na síle ochranné vrstvy, která činí do 1 mm pro nátěry, 2-3 mm pro samonivelační stěrky a 4-10 mm pro maltové stěrky aplikované ručně, přičemž rovinnost podkladu má být dodržena dle ČSN 74 45 05 Podlahy – společná ustanovení nebo DIN 18 202, která řeší povolené odchylky rovinnosti v tab. 3, řádka 3. [11]

3.2.1.2 Staré betonové desky a betonové mazaniny

Důležitá je dostatečná adheze stávající betonové mazaniny k základní konstrukci, která je snadno zjištělná poklepkem kladívka a také pevnost betonové mazaniny, kterou lze ověřit provedením odtrhové zkoušky – která by měla dosáhnout min. 1,5 N.mm⁻² nebo orientačně Schmitovým kladívkem. Vlhkost je snadno změřitelná vlhkoměrem. Povrchy

podlah, které byly po dlouhou dobu pod vlivem hluboko pronikajících látek, např. mýdla, cukru nebo tuků apod., musí být odstraněny nejlépe plamenem či chemickým odmaštěním s následným mechanickým očištěním povrchu a okamžitým opatřením vaznou hmotou za účelem eliminace vzlínání znečišťujících látek. Praskliny nebo díry musí být vysekány, vyčištěny vysátím, opatřeny adhezí vrstvou a vyplněny vysoce plněnou polymerní maltou. Závěrem je nezbytná mechanická úprava povrchu, tj. vytmelení a vyrovnání, nejlépe broušením. [11]

3.2.1.3. Dlažby a teraza

Stávající podlahy tohoto typu je nutné pečlivě prozkoumat, zda jsou vhodné jako podklad pod vrchní epoxidovou podlahovou vrstvu především z hlediska jejich adheze k podkladu, pevnosti, znečištění a vlhkosti. Důležitý je i druh dlažby či teraza a druh provozu, kterému byla podlaha vystavena v minulosti. Po odstranění uvolněných dlaždic či částí teraza musí být díry nebo praskliny vysekány, vyčištěny vysátím, opatřeny vaznou hmotou [18] a vyplněny vysoce plněnou polymerní maltou [18] či tmelem [18]. Dále se v přípravě povrchu odstraní nečistoty, otevře se kapilární struktura hmoty a zdrsňuje se povrch, nejlépe brokováním, tryskáním mokřím pískem či drtí. Následně se vyčistí plochy vysátím, opatří se vaznou hmotou [18] a vytmelení se nerovnosti polymermaltou. [18] Po jejím vytvrzení je nezbytná mechanická úprava povrchu, tj. vyrovnání a dočištění nejlépe broušením. [18]

3.2.1.4. Ocelové podlahy

Je-li podkladní vrstvou pro epoxidovou podlahu [18] ocel, dosáhne se nejlepší adheze hrubým opískováním na kovovou čistotu s drsností cca 80 my. Není-li pískování možné, musí se ocel řádně odmastit, očistit a zdrsňovat brusnými disky nebo ocelovými kartáči. Po očištění ometením a vysátím se co nejdříve aplikuje [18] speciální vazný nátěr jako ochrana proti opětovnému vytvoření rzi. [18]

3.2.1.5. Asfaltové a térové podlahy

Asfalt a tér měkne při teplotách, při kterých zůstávají epoxidové pryskyřice tvrdé a tuhé. Změknutí asfaltového nebo térového podkladu může pod velkým mechanickým zatížením vést k prasknutí [18] epoxidového nátěrového systému. Před rozhodnutím o aplikaci nátěrového systému na takový podklad je nutné otestovat adhezi speciálního epoxidového vazného nátěru k podkladu odtrhovou zkouškou. Při malé adhezi pod 1,5 N/mm² se aplikace epoxidových podlah nedoporučuje. V případě kladného výsledku se povrch očistí a zdrsňuje jemným pomaluobrátkovým ofrézováním, vyčistí se vysátím a opatří se vaznou hmotou [18] dle praktického testu.

3.2.1.6. Cementové a sádrové vyrovnávací podklady

Epoxidové nátěrové systémy lze pokládat i na další druhy podkladů jako jsou samonivelační podlahové vyrovnávací stěrky na bázi sádry, cementu apod. U těchto typů podkladů je nutné znát dobu jejich zrání – stabilizace, smrštitivost, obsah vlhkosti a především přilnavost [18] nátěrových systémů k těmto podkladům.

3.2.3. Příprava podkladu

Broušení - odstranění tenké nesoudržné či znečištěné povrchové vrstvy, otevření kapilární struktury a vyrovnání povrchu po tmelení.

Frézování - odstranění vrstvy podkladního betonu tam, kde je nutno využít mechanického spojení podlahy s podkladem.

Pískování - dnes se používá již jen zřídka, tato metoda je výhodná pro kovové povrchy, protože kov čistí i od koroze.

Tryskání - kovem se používá pro čištění kovových, betonových i dalších povrchů; tryskání za mokra je vhodné pouze pro beton, ne pro kov. Tryskací médium (písek) je společně s odstraněným betonem odstraněn vodou. Tryskání vodou je používáno na beton, kdy je pod vysokým tlakem (200-800 barů) stříkána voda.

Ošetření plamenem - čištění betonu plamenem se používá, je-li povrch kontaminován oleji, mastnotami, zbytky nátěrů a podobnými organickými látkami.

Rotující kartáče - nejsou vhodné pro odstranění cementové vrstvičky z povrchu betonu, ale lze je použít pro jemné povrchové očištění betonů.

Chemická příprava podkladu - zředěné anorganické nebo organické kyseliny (např. HCl, $4H_3PO_4$) lze použít k odstranění cementové vrstvičky nebo malty z poškozeného betonu, ale použití těchto technologií není doporučováno.

Neutralizace látek infiltrovaných do povrchu - používá se po prvním otryskání povrchu, který již má otevřenou strukturu.

Zpevňující netlaková celoplošná injektáž - po přípravě podkladu a očištění povrchu se aplikuje tzv. vazná hmota, která se částečně vsakuje do podkladu, přičemž vytváří: a) vaznou vrstvu pro podlahu, b) utěsnění pórů a vlasových trhlinek. [11]

3.2.4. Podmínky aplikace

Podklad je nezbytné upravit tryskáním, brokováním, apod., za účelem otevření povrchové struktury betonu a odstranění všech nesoudržných částí. Nerovnosti, vyvýšená místa, apod. je třeba odstranit broušením. Podklad nevyhovující kvality je nutno odstranit. Praskliny, díry a nerovnosti vyspravit produkty k tomu určenými. Betonový podklad musí být pevný s min. pevností v tlaku $25,0 \text{ N/mm}^2$ a s pevností povrchových vrstev min $1,5 \text{ N/mm}^2$. Betonový podklad musí být pevný bez volných částic, bez prachu dalších znečištění jako staré nátěry, oleje, tuky, špína, atd. [19] V případě potřeby je třeba realizovat zkušební plochu. U kritických, starších nebo silně savých povrchů je třeba realizovat zkušební plochu vždy. Před zahájením aplikace penetrační hmoty je nutné zcela odstranit všechny nesoudržné části, prach, apod. z povrchu a to nejlépe vysátím průmyslovým vysavačem. Betonový (cementový) povrch musí být zapenetrován (hermeticky uzavřen) a vyrovnán tak, aby výsledkem byla rovná plocha. Případné výstupky je nutno odstranit např. broušením. [19]

Na betonové podklady s vyšší zbytkovou vlhkostí než 4 hmotnostní % je třeba použít speciálních penetračních hmot s modifikovaným vytvrzovacím systémem.

Doporučená teplota vzduchu a podkladu je obvykle minimálně $+10^\circ\text{C}$ a maximálně $+30^\circ\text{C}$. Optimální teplota pro zpracování epoxidových nátěrových systémů je obvykle minimálně $+15^\circ\text{C}$ a maximálně $+25^\circ\text{C}$. Maximální přípustná relativní vlhkost vzduchu se pohybuje v interval 70-85 hmotnostních %.

Podklad i nevytvrzená vrstva materiálu musí mít teplotu minimálně $+3^\circ\text{C}$ nad rosným bodem. [19]

3.2.5. Aplikace nátěrového systému

3.2.5.1. Mísení

Nejprve je nutno promíchat zvlášť složku A a pak složku B. Poté se do složky A nalije ve správném hmotnostním poměru složka B a důkladně se obě složky promísí pod dobu alespoň 2 minut. Je třeba dbát na to, aby se do směsi dostalo co nejméně vzduchu. Optimální mísicí zařízení je nízkootáčkové elektrické míchadlo (300-400 ot./min) nebo i jiné vhodné zařízení. Teprve nakonec se případně přidá křemičitý písek nebo jiné plnivo, neurčí-li výrobce jiný postup.

3.2.5.2. Zpracovatelnost

Vždy se namíchá jen takové množství, aby se stihlo zpracovat během doby zpracovatelnosti směsi uvedené v materiálovém listu. Velikost dávky se spočítá z doby zpracovatelnosti směsi a rychlosti, jakou lze vrstvu pokládat, teploty hmoty a okolí. Doby zpracovatelnosti lze prodloužit rychlou pokládkou podlahové směsi, jelikož teplo produkované při reakci pryskyřice a tvrdidla podklad snadno pohltí a tím se oddálí doba začátku gelace. [11]

3.2.5.3. Aplikace jednotlivých vrstev

Vazná vrstva – primer (penetrace) - Primerování (penetrace) betonu před opravou nebo aplikací podlahového systému je nutné považovat za nejdůležitější část prací. Lze je přirovnat k základům budovy, které jsou klíčové pro integritu stavby. Je důležité uvědomit si, proč je primer tak významný a naučit se nejlepší postup pro vykonávání této specifické práce (aplikovat gumovou stěrku).

Naprimovaný povrch musí být bez pórů i za cenu dvojvrstvého primerování. Pokud se z jakýchkoliv příčin realizuje dvojvrstvá vazná hmota čili primer, nebo se pokládají další vrstvy podlahového souvrství, je nutno, aby další vrstvy byly aplikovány v čase uvedeném v materiálovém listu příslušného primeru či podlahové hmoty. V opačném případě je vhodné povrch posypat suchým a čistým křemičitým pískem 0,2-0,5 mm nebo před aplikací vrchní vrstvy povrch přebrousit a vyčistit vysátím za účelem zvýšení adheze s další aplikovanou vrstvou.

Současné je nutno mít na paměti, že pro různé typy podkladů se používají různé typy primerů. [11]

Tmelení - Po vytvrdnutí vazné hmoty je potřebné povrch kontrolovat a případné póry či defekty přetmelit tmelem ze směsi thixotropního činidla (Aerosil) a primeru nebo vlastní podlahoviny. [11] V případě velkých defektů je vhodné do připraveného tmelu přidat i čistou a suchou křemičitou moučku jako plnivo. Po jeho vytvrdnutí, v případě potřeby vyrovnat povrch přebroušením a vyčistit vysátím. [11]

Nátěry - Nátěry se nanášejí na připravený podklad nejlépe lakovacím (velurovým) válečkem s velmi krátkým chlupem, nástřikem Airless, štětcem, apod., nejlépe ve dvou až třech vrstvách, čímž se vytváří povrch, který do jisté míry kopíruje podklad a dosahuje tloušťky do 1 mm. Některé nátěry lze aplikovat i stěrkováním v tloušťce do 1 mm s následným převálečkováním plastovým, tzv. odvodušňovacím válečkem, který pomůže odstranit přebytečný vzduch z podlahoviny.

Samorozlévací podlahové stěrky - Samorozlévací stěrky se obvykle pokládají v tloušťce 2 - 3 mm. Vrstvy s velmi malým obsahem plniva lze pokládat pomocí ozubeného hladítka, kdy se směs nejdříve v pruzích rozlije a poté se okamžitě hladítkem rovnoměrně roztáhne po celém povrchu. Čáry zanechané hladítkem se samovolně slijí, ale lze jim pomoci válečkováním ozubeným plastovým tzv. odvodušňovacím válečkem, který napomáhá odstranit přebytečný vzduch z podlahoviny.

Tam, kde je vyžadován protismyk, lze ještě tekutou vrchní vrstvu posypat křemičitým pískem, drtí z karbidu křemíku nebo podobným materiálem o frakci 0,3-0,8 mm a po vytvrzení tzv. zapečetit opětovným nátěrem či přestěrkováním rovnou stěrkou stejnou podlahovinou. [11]

Samorozlévací malty - Tekuté malty lze pokládat v tloušťce 3 – 6 mm pomocí stěrky bez nebo s hrubými zuby (závisí na množství a frakci obsaženého plniva), kdy se směs taktéž nejprve v pruzích rozlije a poté se okamžitě hladítkem rovnoměrně roztáhne po celém povrchu. Čáry zanechané hladítkem se částečně samovolně slijí, ale je vhodné jim pomoci válečkováním ozubeným plastovým tzv. odvzdušňovacím válečkem, který napomáhá odstranit přebytečný vzduch z podlahoviny. Maltové podlahové vrstvy vytvrdnou do hladkého, hutného povrchu s jednotným vzhledem. Maltové podlahové vrstvy se používají především tam, kde jsou požadavky nejen na vysokou mechanickou pevnost, protismykovou schopnost, chemickou odolnost, ale i estetický vzhled. [11]

Maltové vyrovnávací potěry netekuté - Pro podlahy, které budou vystaveny maximálnímu mechanickému zatížení, se doporučují polymermaltové vyrovnávací potěry s poměrem pojivo : plnivo od 1 : 8 do 1 : 12. Maltové vyrovnávací potěry se obvykle pokládají ve vrstvě nejméně 5 mm vysoké a poté, co byl podklad naprimerován. Netekutý maltový vyrovnávací potěr se nanáší běžnými zednickými nástroji, ale i strojně okamžitě po aplikaci vazné vrstvy a předtím, než začne gelovatět. Ručně zpracované malty nelze zcela zhutnit a zatáhnout jejich povrch, a proto po vytvrzení jsou stále porézní. Povrch je proto nutné před používáním zapečetit nátěrovou hmotou či stěrkou.[11]

3.2.5.4. Přehled nejčastějších chyb při aplikaci epoxidových nátěrových systémů

Pro získání kvalitního ochranného systému vodorovných betonových konstrukcí je nezbytné správně vybrat nejvhodnější materiál a dále dodržovat doporučené postupy výrobce. Následující *Tabulka 3 a 4* shrnují nejčastější chyby a jejich následky, ke kterým dochází při výběru a následném pokládání polymerních podlah či aplikaci nátěrů. Nejčastěji dochází k chybám u průmyslových polymerních podlah, které jsou složeny z více vrstev. Je nutné se těmto problémům vyvarovat a v rámci možností jim předcházet. [11]

Chyby při pokládání a opravách podlah	Následky
Nesprávná volba tloušťky podlahové vrstvy k danému tlakovému zatížení.	Destrukce podlahy vlivem překročení mechanického odolnosti hmoty, destrukce podkladního betonu vlivem volby tenké vrstvy podlahy = nedostatečný plošný rozklad tlakových sil do podkladu.
Nesprávná volba ochranného materiálu nebo skladby podlahové vrstvy k danému mechanickému zatížení.	Rychlé opotřebení podlahy vlivem nadměrného obrusu.
Nesprávná volba hmoty k chemickému zatížení.	Destrukce nebo rychlé opotřebení podlahy vlivem překročení chemické odolnosti hmoty.
Nesprávná volba hmoty k tepelnému zatížení.	Destrukce nebo rychlé opotřebení podlahy vlivem překročení tepelné odolnosti hmoty.
Nesprávná volba podkladu nebo jeho nesprávné zhodnocení.	Destrukce podlahy vlivem nedostatečné pevnosti podkladu, praskání podlahy (u podlah majících např. průhyb), jestliže nebyla použita elastická hmota.
Nesprávná volba technologie nebo nesprávné provedení přípravy podkladu.	Destrukce podlahy vlivem její nízké přilnavosti k podkladu.
Nedodržování doporučených teplot podkladu, hmoty a okolí či změna teplot následkem průvanu.	Nedosažení požadovaných estetických parametrů podlahy, vznik důlků, proláklín, vrásnění, přechod od lesku do matu. Vznik kráterků či bublin po nedostatečném odvzdušnění hmoty, apod. Nedosažení požadovaných mechanických a chemicko - tepelných parametrů čili odolností podlahy.
Nedodržování pravidla o rosném bodu - kondenzace vzdušné vlhkosti na podklad či podlahu.	Nedosažení požadovaných estetických parametrů podlahy především přechod od lesku do matu až k bílým flekům. Při vícevrstevných podlahách destrukce vlivem delaminace jednotlivých vrstev podlahy.
Použití nevhodné vazné vrstvy čili primeru, kombinování hmot od různých výrobců.	Dochází k nedokonalému spojení vrstev a poškození podlahy, např. vlivem rozdílu teplot, vlhkostí apod.

Tab.3. Nejčastější chyby při realizaci podlahových nátěrů

Chyby při aplikaci nátěrů	Následky
Nesprávná volba hmoty k provoznímu zatížení.	Destrukce nebo rychlé opotřebení nátěru vlivem překročení odolnosti hmoty.
Nesprávné zhodnocení podkladu.	Destrukce nátěru vlivem nedostatečné pevnosti podkladu.
Nesprávná volba technologie nebo provedení přípravy podkladu.	Destrukce nátěru vlivem jeho nízké přilnavosti k podkladu.
Nedodržování doporučených teplot podkladu, hmoty a okolí či náhlých změn teplot.	Vznik pomezí, důlků, proláclin, vrásnění, přechod od lesku do matu, apod. Nedosažení požadovaných mechanických a chemicko -tepelných parametrů čili odolností nátěru.
Nedodržování pravidla o rosném bodu - kondenzace vzdušné vlhkosti na podklad či nátěr.	Nedosažení požadovaných odolností nátěru - při vícevrstvých nátěrech destrukce vlivem delaminace jednotlivých vrstev povlaku.

Tab.4. Nejčastější chyby při realizaci ochranných nátěrů

3.3. Parametry výsledných epoxidových nátěrových systémů

3.3.1. Mechanické vlastnosti

Vzhledem k vhodnému dokonalému zesílení makromolekuly mají epoxidové pryskyřice pozoruhodné mechanické vlastnosti, a to i v případě, když obsahují velké množství plniva. Dosažitelné konečné hodnoty pevnosti závisí všeobecně na stupni vytvrzení, což v praxi znamená dodržení mísičného poměru, dokonalé smísení složek, dodržení aplikačních podmínek a postupů, atd.

Parametr, norma	Hodnota (jednotka)
Pevnost v tlaku, ISO 604	~60 MPa
Pevnost v tahu za ohybu, ISO 178	~30 MPa
Přilnavost k podkladu, EN 4624	>1,5 N/mm ² , porušení v betonu
Tvrдость Shore D, ISO 868	72-80 D
Odolnost proti rázu, ISO 7262	IR4
Odolnost proti obrusu, EN 13892-4	AR0,5

Tab.5. Mechanické odolnosti nepoužívanějších epoxidových nátěrových systémů na bázi bisfenolu A zesíťovaných isoforodiaminem

3.3.2. Chemická odolnost

Epoxidové pryskyřice všeobecně mají dobrou chemickou odolnost. Jsou většinou tvořeny vazbami C–C, C–O–C a C–N–C, z nichž zejména vazby C–C jsou velmi odolné. Odolávají zejména velmi dobře alkáliím a vedle toho i zředěným anorganickým i organickým kyselinám. Chemická odolnost epoxidových pryskyřic stoupá s délkou řetězce molekuly a se stupněm zesíťování. Značný vliv má typ síťující komponenty. [20]

Chemikálie	Odolnost při +20°C
Aceton 25%	Neodolává
Aceton konc.	Neodolává
Benzen	Krátkodobě
Benzin	Dlouhodobá
Butanol	Krátkodobá
Čpavek 25%	Krátkodobá
Čpavek konc.	Neodolává
Diaceton alkohol	Neodolává
Ethanol 20%	Krátkodobá
Ethanol 50%	Neodolává
Ethanol 95%	Neodolává
Ethylacetát	Neodolává
Ethylglykol	Neodolává
Formaldehyd 37 - 40%	Dlouhodobá
Glycerin	Dlouhodobá
Hydroxid draselný 5%	Dlouhodobá
Hydroxid draselný 20%	Krátkodobá
Hydroxid draselný 45%	Neodolává
Hydroxid sodný 20%	Krátkodobá
Hydroxid sodný 50%	Neodolává
Hydroxid vápenatý	Krátkodobá
Isopropanol	Neodolává
Kerosin	Dlouhodobá
Kys. boritá 5%.	Neodolává
Kys. boritá konc.	Neodolává
Kys. citronová 10%	Neodolává
Kys. citronová konc.	Neodolává
Kys. dusičná 3%	Dlouhodobá
Kys. dusičná 10%	Krátkodobá

Kys. dusičná 40%	Neodolává
Kys. fosforečná 40%	Krátkodobá
Kys. fosforečná 100%	Neodolává
Kys. fluorovodíková 5%	Krátkodobá
Kys. fluorovodíková 20%	Neodolává
Kys. chlorovodíková 10%	Krátkodobá
Kys. chlorovodíková 20%	Neodolává
Kys. chlorovodíková konc.	Neodolává
Kys. chromová 5%	Dlouhodobá
Kys. chromová 20%	Krátkodobá
Kys. mastné	Krátkodobá
Kys. mravenčí 1%	Krátkodobá
Kys. mravenčí 5%	Neodolává
Kys. mravenčí 98%	Neodolává
Kys. mléčná 5%	Krátkodobá
Kys. mléčná 100%	Neodolává
Kys. octová 10%	Krátkodobá
Kys. octová 50%	Neodolává
Kys. octová 100%	Neodolává
Kys. olejová konc.	Krátkodobá
Kys. sírová 30%	Dlouhodobá
Kys. sírová 50%	Krátkodobá
Kys. sírová 70%	Krátkodobá
Kys. sírová 80%	Neodolává
Methanol	Neodolává
Methyl etyl keton	Krátkodobá
Iso Oktanol	Neodolává
Oleje	Dlouhodobá
Peroxid vodíku 30%	Dlouhodobá
Iso Propanol	Krátkodobá
Ropa	Dlouhodobá
Styren	Dlouhodobá
Solný roztok 20%	Dlouhodobá
Solný roztok konc.	Krátkodobá
Toluen	Krátkodobá
Voda deionizovaná	Dlouhodobá
Voda mořská	Dlouhodobá
Voda odpadní	Dlouhodobá

Voda pitná	Dlouhodobá
Xylen	Dlouhodobá
Pivo	Dlouhodobá
Víno	Krátkodobá

Tab.6. Chemické odolnosti nejpoužívanějších epoxidových nátěrových systémů na bázi bisfenolu A zesíťovaných isoforodiaminem

3.3.3. Tepelná odolnost

Odolnost epoxidových pryskyřic za tepla závisí do značné míry na druhu použitých tvrdidel a na stupni zesíťení. Tvrdidla s alifatickými řetězci všeobecně dodávají epoxidovým pryskyřicím menší odolnost za tepla než tvrdidla s aromatickým jádrem. Odolnost za tepla je značně ovlivněna funkcí použitého tvrdidla [20]. Hustěji zesíťované polymery vykazují mnohem vyšší Tg (teplotu skelného přechodu). [24]

Zátěž	Teplota
Trvalá	do +50°C, suché
Krátkodobá	do +80°C, suché i vlhké

Tab.7. Tepelné odolnosti nejpoužívanějších epoxidových nátěrových systémů na bázi bisfenolu A zesíťovaných isoforodiaminem

Hodnoty v uvedené v Tabulce 7 se vztahují na nátěrový systém, který není současně zatěžován chemicky ani mechanicky.

3.3.4. Elektroizolační vlastnosti

Epoxidové pryskyřice mají výborné elektroizolační vlastnosti. Tyto vlastnosti jsou ovlivňovány zejména druhem použitých tvrdidel. Výborné elektroizolační vlastnosti dodávají epoxidovým pryskyřicím tvrdidla s aromatickými jádry, např. anhydrid kyseliny ftalové nebo anilínová pryskyřice [20].

3.3.5. Smrštění

Malé smrštění je dalším kladem epoxidových pryskyřic. Závisí na typu tvrdidla a na vytvrzovacích podmínkách. Obvykle se smrštění epoxidových pryskyřic zesíťovaných aminem pohybuje max. 2 až 3 %. Způsobem, jak účinně lze výrazně snížit smrštění aminy síťovaných epoxidových pryskyřic je plastifikace.

Plastifikace epoxidových pryskyřic je široký pojem, a ne zcela přesný. v podstatě zahrnuje v sobě všechny prostředky, kterými lze dosáhnout toho, že vytvrzená epoxidová pryskyřice bude mít vyšší pružnost, ohebnost, rázovou houževnatost, menší smrštitivost po vytvrzení, nižší vnitřní pnutí při nízkých teplotách apod.[2]

4. KRYSTALIZACE

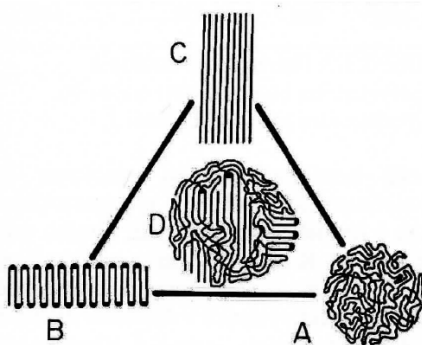
V současné době jsou vyvíjeny maximální snahy o eliminaci krystalizačního procesu. Známý způsob, jakými lze výskyt krystalizace epoxidové báze pouze zpomalit. Krystalizační proces zatím není možno zcela zastavit. Vlivů, které přispívají k urychlení nebo naopak zpomalení krystalizačního procesu, je mnoho. V rámci optimalizace délky skladování nátěrové hmoty na epoxidové bázi je vhodné vzít všechny v úvahu a vyhodnotit jejich dílčí vlivy. Tendence tekuté epoxidové pryskyřice ke krystalizaci se liší v závislosti na faktorech jako složení systému, čistota, přítomnost aditiv, homogenita, obsah vody a další vnější faktory. Je velmi složité stanovit tendenci tekuté epoxidové pryskyřice ke krystalizaci. Tendenci epoxidové pryskyřice ke krystalizaci tedy vyjadřujeme jako výsledek pozorování změny tekutosti a vzhledu vzorků v časových intervalech. Krystalizace je jev, který lze nesnadno nasimulovat.

4.1. Morfologie

Pojem „morfologie polymerů“ poprvé zavedl A. Keller kolem roku 1961. V dnešní době je tento pojem synonymem pro nadmolekulární strukturu, která je řádově vyšší než atomární či molekulová struktura, a popisuje uspořádání molekul a makromolekul v prostoru. Jedná se o samostatné odvětví polymerní vědy, která není omezena pouze na studium polymerů schopných krystalizace, ale zabývá se také orientačními efekty, rozložením fází ve vícesložkových vícefázových polymerních materiálech a mechanismy vzniku těchto materiálů.

Uspořádání makromolekul v prostoru může být náhodné, částečně pravidelné nebo v některých případech téměř pravidelné. Na základě uspořádání se rozlišuje nadmolekulární struktura amorfnní, krystalická a semikrystalická. U polymerních semikrystalických struktur rozlišujeme tyto uspořádané útvary: lamela, vlákno, klubko (globule), sférolit a shish-kebab.

Na Obrázku 21 jsou znázorněny základní možnosti uspořádání polymerního řetězce. Navzájem propletené řetězce bez jakéhokoli uspořádání tvoří neuspořádaná klubka (A). Tento strukturní útvar se vyskytuje v roztoku, v tavenině a v amorfnním stavu pod teplotou skelného přechodu (T_g). Lineární řetězce a řetězce s nízkým stupněm rozvětvení nebo malými bočními skupinami se mohou za vhodných podmínek skládat do krystalu (B) nebo je možné je napřímít (C). Výsledkem krystalizačního procesu z taveniny je však tvorba krystalitů s různě dokonalými uspořádanými oblastmi, které jsou oddělené amorfnními částmi (D). [27]



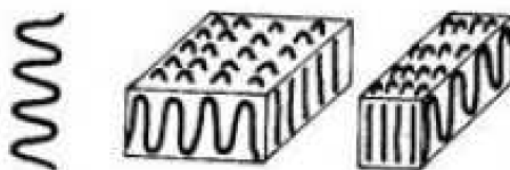
Obr. 21. Schématické modely uspořádání polymerních řetězců

4.1.1. Amorfní polymery

Polymery, které nejsou schopné krystalizovat, se tedy nacházejí v amorfním stavu. Polymery, které jsou schopné krystalizovat, se ale v amorfním stavu vyskytují v tavenině, tedy nad teplotou tání nebo pod T_g po prudkém ochlazení, kdy řetězce nemají „čas“ k tomu, aby se uspořádaly. Polymerní klubko představuje základní útvar amorfní struktury. Skládá se ze vzájemně propletených makromolekul; klubka se také navzájem prolínají. Jedná se o energeticky nejvýhodnější makromolekulární útvar. Určitý stupeň orientace ale pozorujeme také u amorfního polymeru, kde existuje uspořádání na velmi krátkou vzdálenost, tedy nejpravděpodobnější vzdálenost mezi sousedními atomy (vazebná vzdálenost), vzdálenost k nejbližšímu sousedu v polymerním řetězci a vzdálenost sousedních řetězců při jejich nejtěsnějším přiblížení. [27]

4.1.2. Semikrystalické polymery

Makromolekula bez dlouhých postraních větví a objemných bočních skupin se do určité míry za vhodných podmínek může uspořádat. Vhodné podmínky pro její uspořádávání (krystalizaci) představuje roztok, kde je relativně malá koncentrace makromolekuly. Dlouhé řetězce se mají tendenci uspořádat paralelně, přičemž se vždy po určité délce ohýbají (skládají) a vzniká lamela. Jedná se o trojrozměrný destičkovitý útvar (Obrázek 22) s tloušťkou 10–15 nm a šířkou kolem 1 μm . Počet monomerních jednotek na jeden sklad se značně liší dle složení základního řetězce a teploty krystalizace.



Obr. 22. Schéma skládaných řetězců tvořících lamely

4.2. Termodynamické a strukturní předpoklady krystalizace

Krystalizace kapaliny při dané teplotě a tlaku probíhá tehdy, když je děj provázen poklesem Gibsovy volné energie G . Volná energie krystalické fáze G_k musí být nižší než volná energie fáze amorfním kapalené G_L :

$$\Delta G_V = G_k - G_L < 0$$

Rov. 1. Rovnice Gibsovy volné energie

Krystalizační volná energie ΔG_V se skládá z části enthalpické a entropické:

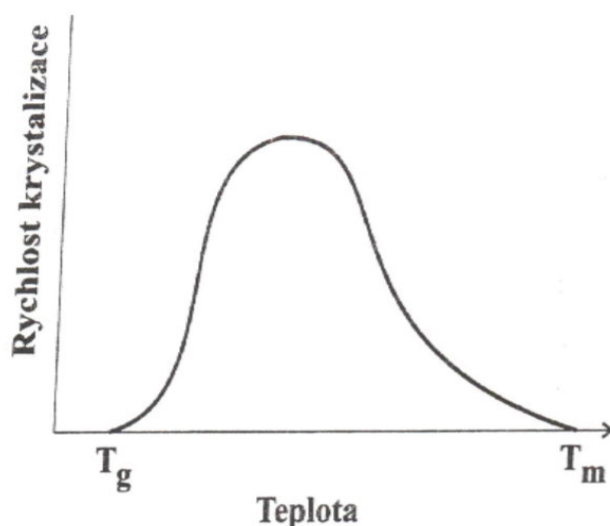
$$\Delta G_V = (H_k - H_L) - T(S_k - S_L)$$

Rov. 2. Rovnice krystalizační Gibsovy volné energie

, kde H_K je enthalpie krystalické fáze, H_L je enthalpie amorfní (kapalná) fáze, S_K je entropie krystalické fáze, S_L je entropie amorfní (kapalná) fáze. Uložení molekul kapaliny do krystalické mřížky je provázeno poklesem enthalpie ($H_K < H_L$). Toto teplo se za izotermních podmínek musí ze soustavy odvést (veličina $H_K - H_L$ je záporná, což je pro krystalizační podmínku, viz. Rovnice 1, příznivé). Odvedené krystalizační teplo bude tím větší, čím lépe se v krystalu uplatní ty mezimolekulové interakce, které se neprojevovaly v kapalině. Entropie polymerní taveniny S_L je velká, neboť tato soustava nevhodných klubek může nabývat nejrůznějších vnitřních uspořádání. V krystalické mřížce jsou však molekuly znehybněny a musí být ke svým sousedům orientovány určitým požadovaným způsobem. Tato velká uspořádanost krystalu je příčinou toho, že entropie krystalu S_K je menší než entropie kapaliny či polymerní taveniny. Krystalizační entropie je ($S_K - S_L$) je proto záporná, tedy výraz $-T(S_K - S_L)$ je kladný, což je pro krystalizaci příznivé. Základní hnací silou krystalizace je tedy pokles entalpie, přičemž je pro proces výhodné, aby doprovodný pokles entropie nebyl příliš velký. [26]

Polymery, jejichž řetězce se vyznačují pravidelným uspořádáním základních stavebních prvků, jsou schopny krystalizovat. Kromě strukturních předpokladů je třeba nalézt termodynamicky a kineticky výhodné podmínky pro tento děj. Proces krystalizace, tak jako každý jiný samovolný proces je možný pouze v nerovnovážné soustavě. Proto ke krystalizaci může dojít pouze tehdy, jedná-li se o podchlazenou kapalinu nebo taveninu. Krystalizace může tedy nastávat při teplotách pod teplotou tání a končí v blízkosti teploty skelného přechodu.

Krystalizační teplota rychlost krystalizace výrazně ovlivňuje, a pro všechny krystalizace schopné polymery je průběh její závislosti na teplotě podobný s maximem mezi teplotou tání a teplotou skelného přechodu zkoumaného polymeru. [25]



Obr. 23. Charakter závislosti rychlosti krystalizace polymerů na teplotě. T_g je teplota skelného přechodu. T_m je teplota tání. [25]

Leží-li teplota krystalizace v oblasti blízké teplotě tání, je rychlost krystalizace velmi malá. Při snižování teploty se rychlost krystalizace rychle zvyšuje. Současně s tím se také zvyšuje viskozita taveniny polymeru, což spolu s poklesem kinetické

energie makromolekul způsobuje zpomalení krystalizačního procesu, a proto po dosažení svého maxima se rychlost krystalizace s klesající teplotou snižuje. V blízkosti teploty skelného přechodu T_g krystalizace ustává, jelikož pohyb segmentů řetězců je značně omezen.

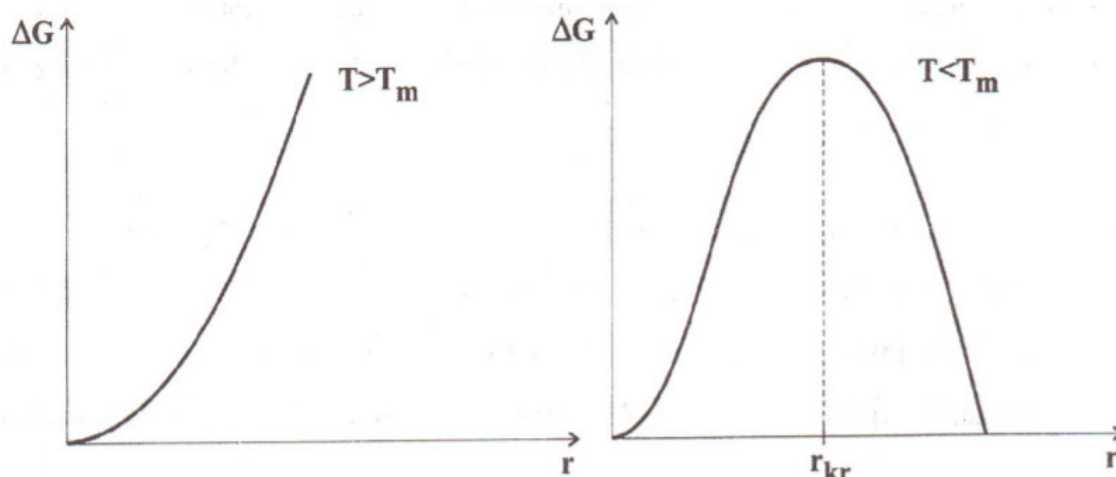
Při krystalizaci se molekuly uspořádávají pomocí tepelného pohybu tak, aby látka dosáhla termodynamické rovnováhy odpovídající okamžité teplotě. Dosažení rovnovážného stavu není okamžité, výrazně závisí na čase. Je-li však rychlost změny teploty větší než rychlostní konstanta ustavování rovnováhy, není zkrystalizovaný polymer ve stabilním stavu. Pokud tedy proces ochlazení taveniny krystalizujícího polymeru proběhne rychle pod teplotu T_g , nemusí polymer vůbec zkrystalizovat. Makromolekuly jsou v těchto případech „zamrzlé“ v nepravděpodobných polohách. Entropie (a tedy neuspořádanost) takového systému je větší, než by při dané teplotě měla být - jedná se o metastabilní stav. Základním termodynamickým předpokladem ke krystalizaci je, aby volná entalpie kapalné (amorfni) fáze byla vyšší než fáze krystalické (pevné). Je-li tato základní termodynamická podmínka splněna, musí být ještě rychlost změn, které krystalizaci vyvolávají, optimální. Kinetiku krystalizace lze rozdělit do několika fází:

- vznik krystalizačních zárodků (nukleace)
- jejich další růst a tvorba krystalů
- spojování malých krystalů a vytváření agregátů.

Jednotlivé fáze tohoto procesu neprobíhají obvykle postupně, ale rozvíjí se současně, což velmi ztěžuje studium kinetiky krystalizace. Nukleace krystalizujících polymerů je popsána Gibbsovou teorií, podle níž existuje v tavenině vždy určitý počet krystalizačních zárodků, který se exponenciálně zmenšuje s jejich velikostí. Jestliže se tavenina ochladí na teplotu nižší než je teplota tání T_m , zvětší se rovnovážné množství těchto zárodků. Protože k uskutečnění krystalizace je nutné, aby volná entalpie systému klesala, je důležité znát, jakým způsobem volná Gibbsova energie ΔG závisí na velikosti krystalizačních zárodků.

Při teplotách nad teplotou tání T_m je hodnota ΔG vždy kladná a neomezeně roste s poloměrem zárodku - proto jejich růst neprobíhá. Pod teplotou tání volná entalpie nejprve vzrůstá a po dosažení jistého maxima - nukleační bariéry - nadále klesá. Poloze maxima veličiny ΔG odpovídá tzv. kritická velikost zárodků, která je pro každou teplotu jiná. Při malých poloměrech zárodku ($r < r_{kr}$) se volná entalpie systému s jejich zvětšováním bude zvyšovat, a proto samovolný růst zárodků s poloměrem menším než je kritický, není možný. Pokud se takový zárodek v tavenině vytvoří, okamžitě zase zanikne, i když je tavenina podchlazená. Vznikne-li naopak zárodek s poloměrem větším, než je kritický ($r > r_{kr}$), může v podchlazené kapalině růst, neboť volná entalpie systému se bude dále snižovat.

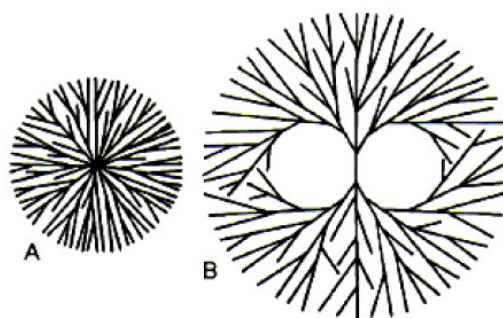
Při homogenní (termické) nukleaci se nadmolekulární morfologické útvary vyskytují v prostoru a čase zcela náhodně. Po roztavení a nové krystalizaci nejsou stejné útvary na stejných místech pozorovány. Krystalizační zárodky vznikají v polymeru především v důsledku lokálního kolísání teploty a jsou tvořeny sdruženými úseky řetězce. V běžných podmínkách krystalizace polymerů je však tento případ velmi řídkým jevem. Obvykle se tedy setkáváme s případy heterogenní nukleace, kde zárodky vznikají na přítomných nehomogenitách - katalyzátorech, antioxidantech, stabilizátorech, různých barvivech a pigmentech, plnivech a náhodných nečistotách.



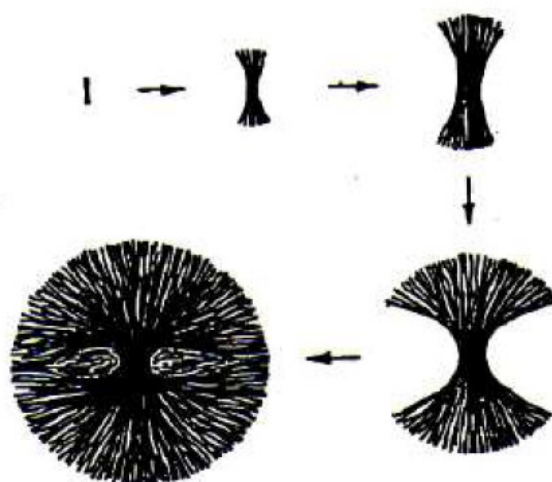
Obr. 24. Závislost volné entalpie systému na velikosti krystalizačního zárodku. ΔG je volná Gibbsova energie, T je teplota, T_m je teplota tání, r je poloměr zárodku, r_{kr} je kritický poloměr zárodku. [25]

V dutinách těchto přísad mohou být krystalizační centra zachována i při teplotách značně vyšších než je teplota tání krystalické fáze polymeru. Proto se po opakované krystalizaci objevuje růst krystalických útvarů vždy na stejných místech. Při velkém množství cizích látek se krystalické útvary objevují v polymeru opět prakticky náhodně v prostoru a čase. Tento typ nukleace potom nazýváme pseudohomogenní.

Rozlišujeme tedy krystalizaci izotermní a neizotermní. Zárodek vzniklý za izotermní teploty má srovnatelné rozměry ve všech směrech a hned od počátku roste ve všech směrech rovnoměrně. Vzniká radiální kulový sférolit (Obrázek. 25). Zárodek vzniklý za neizotermní teploty preferuje růst lamel ve směru jeho délky, větví se a vytváří snopec, který dále roste, rozšiřuje se, až dojde k jeho uzavření. Růst dále pokračuje rovnoměrně ve všech směrech. Vzniká sférolit s chomáčkovitou strukturou nazývanou dendritický sférolit nebo dendrit (Obrázek 26). Dendrity vznikají při rychlé krystalizaci. [27]



Obr. 25. Schéma radiálních kulových sférolitů



Obr. 26. Schéma vzniku dendritického sférolitu

Dílčí děje růstu krystalické fáze jsou: difúze polymerních segmentů k povrchu rostoucího krystalu, difúze segmentů odmítnutých krystalem od povrchu krystalu, adsorpce segmentů na povrchu krystalu, skládání molekuly na povrchu krystalu, adsorpce segmentů na povrchu krystalu, skládání molekuly na povrchu v okolí přichyceného zárodku. První fáze, která zahrnuje největší podíl krystalizačních změn, se označuje jako primární krystalizace. Druhá fáze je mnohem pomalejší, polymer zvětšuje svoji stabilitu přemísťováním poruch v krystalové mřížce takovým způsobem, že se zmenšuje poměr povrchu k objemu jednotlivých krystalů. Tento proces se nazývá sekundární krystalizace. Je-li počet krystalizačních jader stálý a rychlost vzniku poruch malá ve srovnání s rychlostí růstu krystalu, vznikají jednoduché krystalizační útvary. Jedná se o krystaly buď ve formě válců konstantního průměru - fibril (růst jednorozměrný) nebo o vrstvy konstantní tloušťky - růst dvojrozměrný (plošný). Při velkých rychlostech vzniku poruch nebo rozvětvení krystalu dochází ke vzniku prostorového růstu za vzniku dendritů, až zcela zaniká původní krystalografický směr krystalizačního jádra a vznikají různě vyvinuté kulovité útvary - sférolity.

C. CÍL PRÁCE

Disertační práce je zaměřena na problematiku kinetiky procesu krystalizace epoxidových pryskyřic a zjištění vlivu přítomnosti určitého stupně krystalinity na vybrané parametry hmot na epoxidové bázi.

Dílčím cílem je analýza procesu krystalizace epoxidových pryskyřic a modifikovaných směsí. Tohoto cílu bude dosaženo provedením souboru testů a analýz v rámci ETAPY I. Jako první bude nutné účinně nasimulovat proces krystalizace, aby bylo možno relevantně porovnávat tendenci různých epoxidových pryskyřic a modifikovaných směsí ke krystalizaci. Dále bude zjištěn stupeň krystalinity u stanovených vzorků. Metodou DSC bude stanovena teplota tání a další parametry.

Dalším dílčím cílem je výzkum možnosti zpomalit či urychlit účinně proces krystalizace. To vše v rámci ETAPY II.

V ETAPĚ III bude řešen další dílčí cíl této disertační práce, kterým je analýza dopadu určitého stupně krystalinity epoxidové báze na výsledné parametry nátěru. Budou testovány jak mechanické parametry, tak chemické a tepelné odolnosti nátěrových systémů. Estetické vlastnosti nezůstanou opomenuty.

Práce by měla nalézt cestu k lepšímu pochopení významu jednotlivých vlivů na krystalizaci nátěrových systémů na epoxidové bázi a také k novým možnostem v oblasti řízení procesu krystalizace v těchto systémech a případně k využití krystalizace při přípravě nátěrových systémů na bázi modifikovaných epoxidových pryskyřic. Na základě zkušeností z chování jiných semikrystalických polymerů totiž víme, že vlivem těsnějšího uspořádání molekul v krystalických oblastech matrice dochází ke zvýšení hustoty, pevnosti, modulu pružnosti a tvrdosti.

D. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5. ETAPY

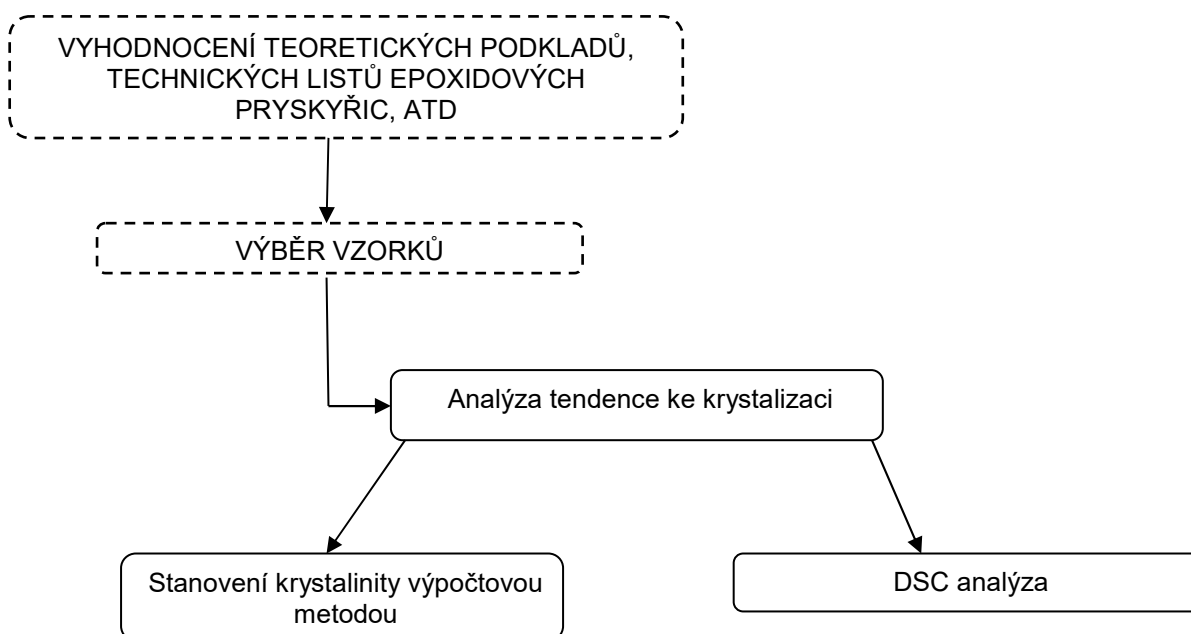
Tato část disertační práce je rozdělena do několika na sebe navazujících fází, ve kterých jsou plněny dílčí úkony směřující ke splnění cíle. Jsou zde prováděny zkoušky na vybraných epoxidových pryskyřicích a dále na modifikovaných směsích, jsou zde realizovány testy ověřující možnosti ovlivnění krystalizace a dále jsou zde testovány mechanické, chemické, tepelné a estetické parametry nátěrových systémů s určitým stupněm krystalinity.

5.1. Popis jednotlivých etap

5.1.1. ETAPA I – vyhodnocení teoretických poznatků, výběr vzorků, zjištění tendence ke krystalizaci, stupně krystalinity, tvaru krystalu, atd.

V rámci ETAPY I byly zejména prostudovány teoretické podklady (současný stav problematiky, technické listy epoxidových pryskyřic, atd.), které byly podkladem pro vhodný výběr vzorků, jež byly v rámci této disertační práce analyzovány. Jako vzorky byly vybrány nejen čisté epoxidové pryskyřice, ale také jejich různé směsi tzv. blendy a zároveň i směsi s přídavkem neepoxidových složek za účelem analýzy vlivu různých příměsí a typu směsí na tendenci ke krystalizaci. U těchto vybraných vzorků byla poté stanovena tendence ke krystalizaci podle normy ISO 4895 Plasty-Tekuté epoxidové pryskyřice-Zjištění tendence ke krystalizaci. Dále byl dle výsledků testů tendence ke krystalizaci u vybraných vzorků zjištěn stupeň krystalinity a DSC křivka. Účelem ETAPY I je fyzikální analýza krystalizačního procesu epoxidových pryskyřic a jejich modifikovaných směsí a zjištění vlivu různých typů směsí epoxidových pryskyřic a dále různých typů příměsí na tendenci ke krystalizaci.

Grafické znázornění ETAPA I



5.1.2. ETAPA II - výzkum možnosti zpomalit či urychlit účinně proces krystalizace

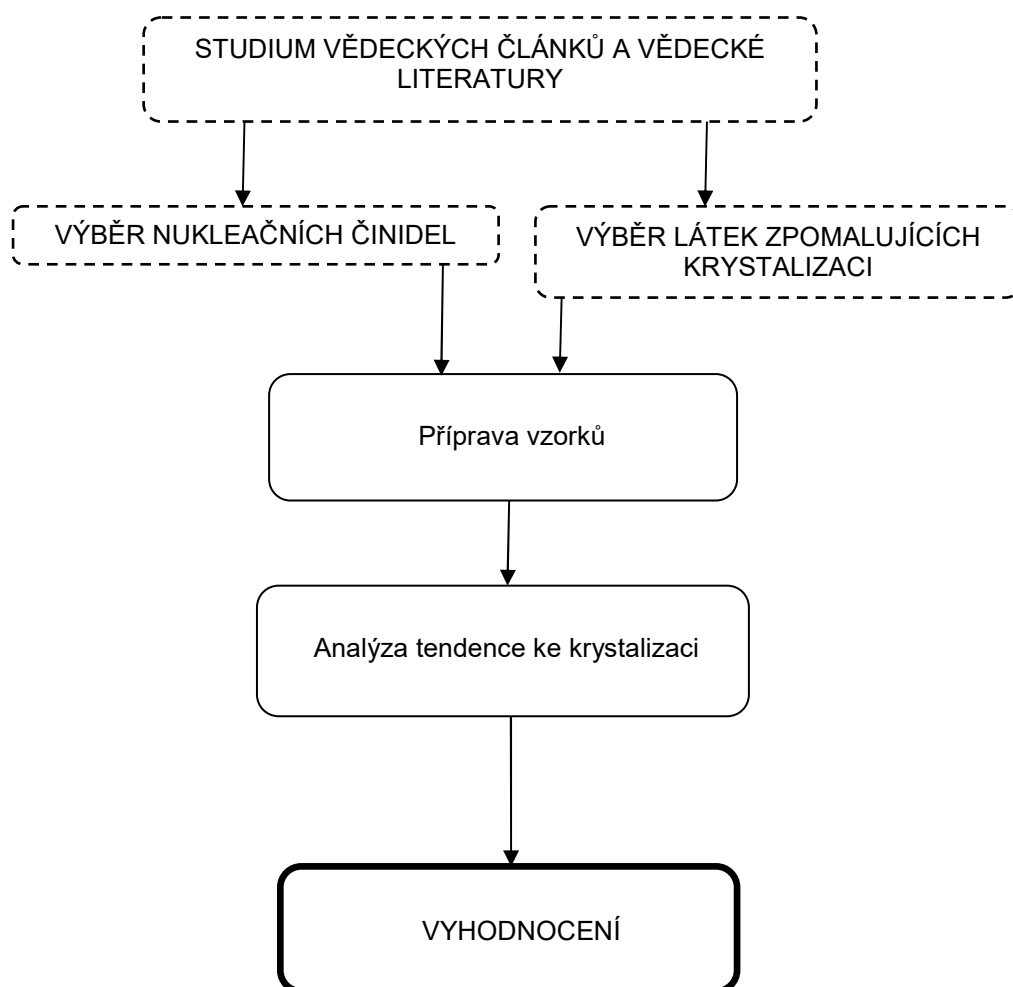
Proces krystalizace jsem se pokusila urychlit přidavkem nukleačních přísad. Nukleace je proces, při kterém se v tavenině začínají utvářet zárodky, následně pak z těchto zárodků vznikají lamely a později i sférolity. [6] Krystalizace polymerů z neorientované taveniny probíhá běžně růstem sférolitů. [6] Sférolity začínají růst nejčastěji z heterogenních zárodků více méně kulovitých způsobem až do okamžiku, kdy rostoucí fronty jednotlivých sférolitů na sebe narazí. Po zkrystalizování celé hmoty vzorku vzniknou typické polyhedrální útvary. [6]

Heterogenní nukleace a její výskyt nastává, pokud látka (polymer) má v sobě obsaženy smáčitelné nečistoty. [6]

Proces krystalizace lze teoreticky zpomalit tím, že zpomalíme pohyb molekul epoxidové pryskyřice.

Výběr nukleačních činidel a přísad pro zpomalení krystalizace byl proveden na počátku ETAPY II, a bylo vycházeno i z výsledků ETAPY I.

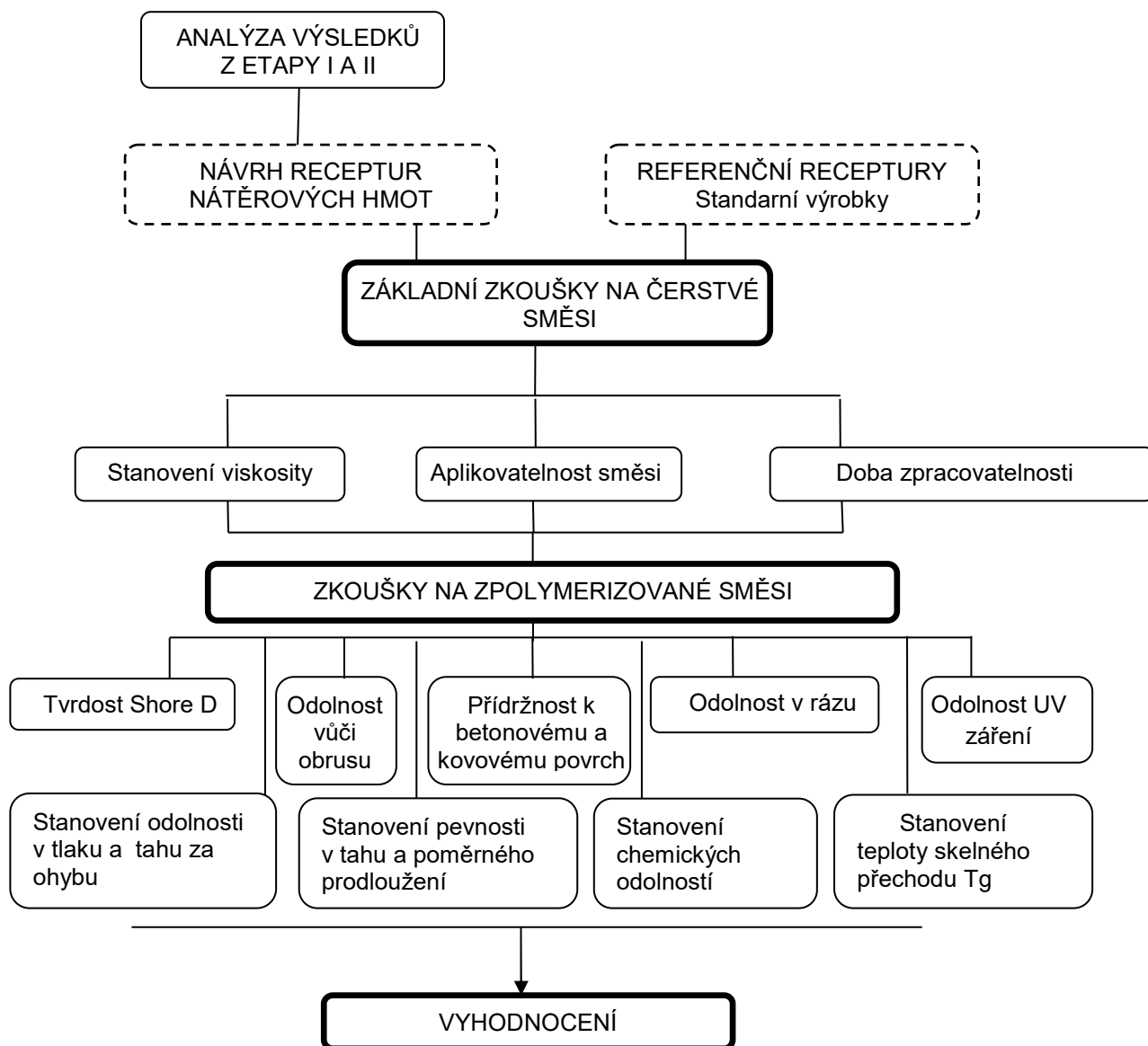
Grafické znázornění ETAPA II



5.1.3. ETAPA III - analýza dopadu určitého stupně krystalinity epoxidové báze na výsledné parametry nátěru

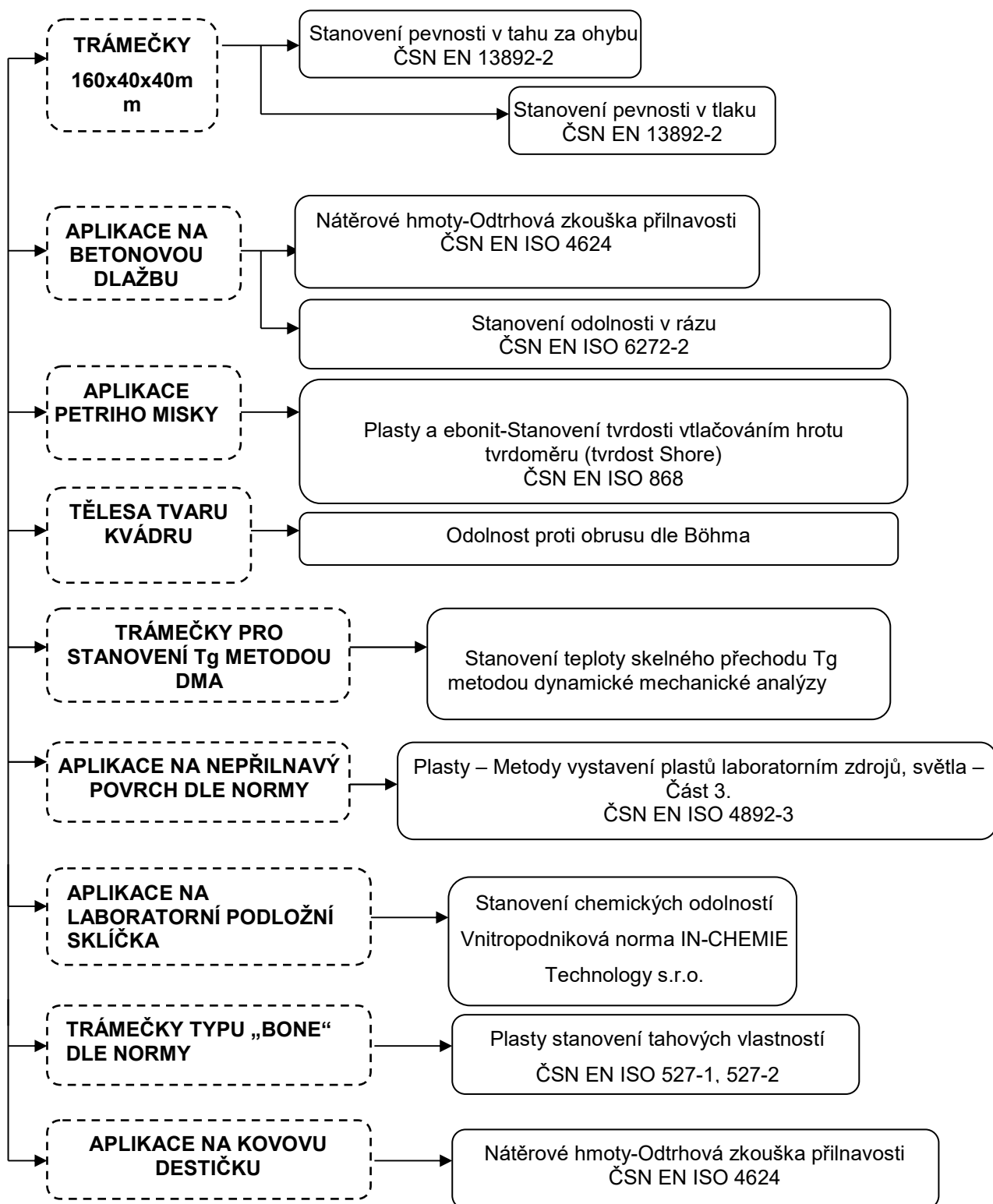
Na základě výsledků z ETAPA I a ETAPA II budou stanoveny receptury nátěrových hmot o variabilním složení vyrobené z epoxidových pryskyřic s různým stupněm krystalinity. Budou testovány jak mechanické, tepelné tak chemické odolnosti těchto nátěrových systémů. Estetické vlastnosti, jako například lesk nebo homogenita povrchu, nezůstanou opomenuty. V rámci ETAPA III bude zjišťován vliv použití nátěrové hmoty se stanovenou mírou krystalinity na výsledné užité parametry nátěru. V praxi se setkáváme s tím, že zákazník aplikuje i částečně zkrystalizovaný nátěrový systém. Momentálně nejsou dostupné relevantní údaje, jaké mechanické a další užité parametry lze od takového nátěru očekávat. Dle zkušeností z chování jiných semikrystalických polymerů vyplývá, že vlivem těsnějšího uspořádání molekul v krystalických oblastech matrice dochází ke zvýšení hustoty, pevnosti, modulu pružnosti a tvrdosti. Zjištěné informace budou velkým přínosem.

Grafické znázornění ETAPA III



5.2. ZKUŠEBNÍ TĚLESA

V závislosti na vybraných plánovaných zkouškách byla vytvořena následující tělesa:



5.3. PPIS PROVÁDĚNÝCH ZKOUŠEK

5.3.1. Zjištění tendence ke krystalizaci

Zkouška byla provedena dle normy ISO 4895 – Tekuté epoxidové pryskyřice – Zjištění tendence ke krystalizaci. Tendence tekutých epoxidových pryskyřic ke krystalizaci se liší v závislosti na různých faktorech, jako složení, čistota, aditiva, homogenita a obsah vody. Dále vnější faktory jako historie skladování či pokojová teplota mají významný vliv. Je velmi složité kvantitativně stanovit tendenci ke krystalizaci. A proto se stanovuje pozorováním a porovnáváním tekutosti a vzhledu vzorků.

Princip metody je takový, že uhličitán vápenatý práškový je vmichán do tekuté epoxidové pryskyřice, která je naředěna ethanolem. Tato směs je poté uchovávána při nízkých teplotách a pozorují se v časových intervalech změny v tekutosti a krystalizaci. [34]

5.3.2. Stanovení teploty krystalizace metodou DSC

Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) je termická analýza, při které se sledovaný vzorek podrobuje lineárnímu ohřevu anebo chlazení a přitom se plynule mění rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu. DSC se používá pro získání charakteristických teplot jako jsou teplota tání a skelného přechodu, nebo specifického tepla tání, krystalinity, kontrola vyžhání nebo vytvrzení. [7]

Podle předem nadefinovaného teplotního režimu se sleduje tepelný tok mezi měřeným a referenčním vzorkem (obvykle vzduch), které jsou umístěny do dvou symetrických, nezávisle temperovaných nádobek uvnitř měřící komory. [7] Zkušební i referenční vzorek jsou vyhřívány stejnou rychlostí takovým způsobem, aby mezi nimi nebyl žádný teplotní rozdíl. Množství tepla, které je potřebné k udržení izotermních podmínek mezi vzorky, je sledováno v závislosti na teplotě anebo čase. Pokud dojde ke zvýšení (endotermní procesy) anebo naopak ke snížení (exotermní procesy) tepelné kapacity sledovaného vzorku, tak se zvýší anebo naopak sníží množství dodávaného tepla do sledovaného vzorku. A tato kompenzace zajistí nulový teplotní rozdíl mezi měřeným a referenčním vzorkem. [7]

Krystalizace je z fyzikálního pohledu procesem exotermním.

5.3.3. Stanovení viskozity

Viskozita byla stanovena dle ČSN EN ISO 2884-2 Nátěrové hmoty - Stanovení viskozity rotačními viskozimetry - Část 2: Vřetenový nebo kuličkový viskozimetr pracující za specifikované smykové rychlosti. Stanovení viskozity se provádí při teplotě $23 \pm 0,5$ °C. Principem společným všem typům rotačních viskozimetrů je měření momentu síly, který musí překonávat rotující těleso ponořené do kapaliny. Za ideálních podmínek pro velikost tohoto momentu platí:

$$M = k\omega\eta$$

, kde M je moment síly, ω je úhlová frekvence rotujícího tělesa, η dynamická viskozita a k je konstanta přístroje zahrnující především jeho geometrii. Pochopitelně že rotace tělesa musí být tak pomalá, aby nedocházelo k turbulentnímu proudění. Obvyklou geometrií je válcová nádoba, do které je ponořen rotující válec. Velkou výhodou rotačních viskozimetrů je to, že jsou v principu schopny měřit i viskozitu newtonovských kapalin. [8,35]

5.3.4. Stanovení hustoty pyknometricky

Princip této metody spočívá ve vážení pyknometru a následném určení objemu. Pro stanovení je potřeba znát hmotnost pyknometru, hmotnost pyknometru se vzorkem a poté i hmotnost pyknometru se vzorkem a kapalinou. Bublínky v kapalině zhoršují přesnost měření, stejně jako je nutné zvýšit smáčivost vzorku pro přesnější měření. Přesnost pyknometrického stanovení hustoty je $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-5}$. [6]

5.3.5. Aplikovatelnost směsi

Podstata zkoušky provedené dle vnitropodnikové normy společnosti IN-CHEMIE Technology s.r.o. spočívá ve stanovení rozlivu při nanesení nátěrové hmoty na standardizovaný podklad v pásech o šířce 10 cm ve stanovené spotřebě kg/m^2 . Postup zkoušky je takový, že po přesném navážení a důkladném smísení obou složek systému o teplotě $+20 \pm 1$ °C v celkovém množství 150 g se vzorek nechá 5 minut odstát a poté je aplikován zubovou stěrkou o stanovené velikosti zubu na standardizovaný podklad. Standardizovaným podkladem je cementotřísková deska z výroby společnosti CIDEM Hranice, divize Cetris zapenetrovaná nízkoviskózní epoxidovou bezrozpouštědlovou penetrační hmotou jejíž složka A je na bázi DGEBA/DGEBF a složka B na bázi isoforondiaminu. Teplota okolí musí být $+20 \pm 2$ °C a relativní vlhkost vzduchu maximálně 75 %. Hodnocení se provádí dle stupnice, kde nejlepšího rozlivu a estetiky je dosaženo stupněm 10 a nehoršího stupněm 0. [44]

5.3.6. Analýza doby zpracovatelnosti

Principem této metody je exotermický proces polymerace epoxidových systémů vytvrzovaných aminy. Adičním polymeračním procesem dochází k uvolňování tepla, které sekundárně reakci akceleruje. [45]

Postup zkoušky je takový, že po přesném navážení a důkladném smísení obou složek systému o teplotě $+20 \pm 1$ °C v celkovém množství 150 g se vzorek přelije z mísicí nádoby do standardizovaného polyethylenového tenkostěnného kelímku o objemu 250 ml a okamžitě je do vzorku vnořena sonda elektronického teploměru. Teplota vzorku je odečítána v 5 minutových intervalech. Navýšení teploty z výchozí teploty vzorku $+20$ °C na teplotu vzorku $+40$ °C je označeno jako moment ukončení doby zpracovatelnosti. [45]

Teplota okolí musí být $+20 \pm 2$ °C, aby nedocházelo k ovlivnění testu.

Metodika zkoušky byla převzata z vnitropodnikové normy společnosti IN-CHEMIE Technology s.r.o. [45]

5.3.7. Stanovení tvrdosti Shore D

Postup zkoušky byl proveden v souladu s ČSN EN ISO 868 Plasty a ebonit- Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore). Podstatou zkoušky je měření hloubky vtlačení specifického hrotu vtlačovaného do vzorku materiálu za stanovených podmínek. Hodnota tvrdosti je nepřímo úměrná hloubce vtlačení hrotu a závisí na modulu pružnosti a na visko-elastických vlastnostech materiálu. Vzhledem k tomu, že výsledky měření závisí na tvaru hrotu, na velikosti síly vtlačování a na době její aplikace, nelze nalézt jednoduchý vztah mezi výsledky získanými na jiném typu tvrdoměru nebo na jiném přístroji pro měření tvrdosti. [36]

5.3.8. Stanovení odolnosti proti úderu

Stanovení bylo provedeno dle ČSN EN ISO 6272-2 Nátěrové hmoty – Zkoušky rychlou deformací (odolnost proti úderu) - Část 2: Zkouška padajícím závažím, malá plocha úderníku. Tato norma popisuje metodu hodnocení odolnosti suchého filmu hmoty nebo obdobného výrobku proti praskání nebo odlupování od podkladu v důsledku deformace vyvolané padajícím závažím, které bylo za normalizovaných podmínek spuštěno na úderník s polokulovou hlavou o malé ploše. [37]

5.3.9. Odolnost proti obru

Norma ČSN EN 1338 Betonové dlaždice-Požadavky na zkušební metody – Odolnost proti obrusu dle Böhma popisuje zkoušku, jejíž princip spočívá v pohybu zatíženého krychlového vzorku po kruhové brusné dráze, na kterou je umístěn brusný materiál. Vzorek se po brusné dráze pohybuje stanovenou rychlostí po určený počet cyklů. Každý cyklus má normou předepsaný počet otáček. Před zahájením zkoušky se změří hmotnost vzorku a pak dále i po každém ukončeném cyklu. Ze specifické hmotnosti vzorku a ze zjištěných váhových úbytků se spočítá konečný objemový úbytek vzorku. [40]

5.3.10. Zkouška přilnavosti

Principem metody dle ČSN EN ISO 4624 Nátěrové hmoty-Odtrhová zkouška je, že se zkoušený produkt nebo nátěrový systém nanese ve stejnoměrné tloušťce na rovinný zkušební vzorek stejné povrchové úpravy. Po zaschnutí/vytvrzení nátěrového systému jsou zkušební tělíška přilepna přímo na povrch nátěru. Po vytvrzení lepidla je sestava přilepených tělísek uchycená do vhodného trhacího zařízení. Přilepená sestava je podrobena kontrolované tažné síle (odtrhová zkouška). Je měřena síla potřeba k roztržení nátěru / podkladu. [38]

5.3.11. Zjištění UV stability

Norma EN ISO 4892-3 Plasty-Metody vystavení plastů laboratorním zdrojům světla-Část 3: Fluorescenční UV lampy specifikuje metody vystavení zkušebních těles fluorescenčnímu UV záření. Přítomnost tepla a vody v přístroji simuluje povětrnostními vlivy, které se projeví, jsou-li materiály vystaveny v konečném použití globálnímu slunečnímu záření nebo slunečnímu záření přes okenní sklo ve skutečném prostředí.

Zkušební tělesa jsou vystavena fluorescenčním UV lampám za řízených podmínek (teploty, vlhkosti a/nebo vody). Pro splnění různých požadavků, lze použít různé typy UV lamp, které splňují různé požadavky pro všechny zkoušené materiály. [39]

5.3.12. Stanovení pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku

Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku se stanoví dle ČSN EN 13892-2 Metody zkoušení potěrových materiálů-Část 2: Stanovení pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku na zkušebních tělesech zhotovených podle EN 13892-1. Nejprve se stanoví pevnost v tahu za ohybu. Pevnost v tahu za ohybu se vypočítá ze zatížení, které vede k porušení zkušebního tělesa při zatížení vyvozeném v jeho středu.

Dvě poloviny zlomeného zkušebního tělesa se potom použijí pro stanovení pevnosti v tlaku. Každá polovina se zkouší při zatížení tlakem rovnoměrně

rozloženém po části zlomeného tělesa. Pevnost v tlaku se vypočítá ze zatížení, které vede k porušení zkušebního tělesa. [41]

5.3.13. Stanovení tahových vlastností

V normě ČSN EN ISO 527-1 Plasty-Stanovení tahových vlastností-Část 1: Základní principy jsou specifikovány obecné zásady pro stanovení tahových vlastností plastů a plastových kompozitů za definovaných podmínek zkoušení. Je definováno několik typů zkušebních těles vhodných pro různé typy materiálů, které jsou podrobně popsány v této normě.

Uvedené metody se používají k vyhodnocování chování zkušebních těles při namáhání v tahu a pro stanovení meze pevnosti v tahu, modulu pružnosti v tahu a dalších tahových charakteristik ze závislosti napětí v tahu/poměrné prodloužení za daných podmínek. [42]

5.3.14. Základní stanovení chemické odolnosti

Chemická odolnost byla stanovena dle vnitropodnikové normy společnosti IN-CHEMIE Technology s.r.o. Po přesném navážení a důkladném smísení obou složek systému se tekuté vzorky čistým tenkým štětečkem aplikují při teplotě $20 \pm 2^\circ\text{C}$ na acetonem očištěná podložní skla o rozměru 76 x 26 mm. Ideálně se vzorky připravují nepigmentované, čili transparentní, jelikož pigment a dispergační/stabilizační aditiva často významně ovlivňují chemické odolnosti.

Vzorky se nechají polymerovat po dobu 7 dní na čisté podložce při teplotě $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Poté se vzorky zváží s přesností na 0,01 g, popíší se a ponoří do kyvet naplněných do 2/3 danou chemikálií. Vzorky se kontrolují po 24 hodinách, po 7 dnech a po 4 týdnech. Při každé kontrole jsou u vzorku kontrolovány tyto parametry:

- 1) Estetika povrchu a celková vzhled vzorku.
- 2) Adheze na podložní sklo.
- 3) Hmotnost. Váží se na vahách s přesností na 0,01 g.
- 4) Fotografický záznam.

Použité chemikálie:

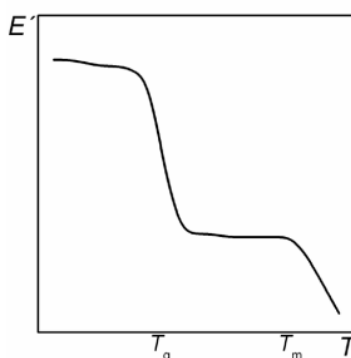
- 1) Aceton, technický
- 2) Benzín, technický
- 3) Voda, destilovaná
- 4) Olej, rostlinný
- 5) Pivo, světlý ležák
- 6) Víno, červené
- 7) Vodný roztok NaCl, nasycený
- 8) Vodný roztok NaOH, 50%
- 9) Vodný roztok HCl, 35%
- 10) Vodný roztok H_2SO_4 , 50%
- 11) Vodný roztok ethanolu, 50% [43]

5.3.15. Stanovení teploty skelného přechodu T_g

Dynamická mechanická analýza (DMA) patří do skupiny termických metod. Řadí se však k nejcitlivějším technikám, které jsou schopné charakterizovat a interpretovat mechanické chování zpolymerovaného materiálu. DMA je založena na

sledování viskoelastické odezvy materiálu podrobeného malému oscilačnímu napětí, kdy dokáže rozdělit viskoelastickou odezvu materiálu na dvě komponenty modulu jeho reálnou část prezentovanou elastickým modulem E' a imaginární část představující útlumovou nebo viskozitní složku E'' . [7]

Základem zkušebního zařízení jsou dvě vyvážená rovnoběžná ramena, uložená na speciálních torzních pružinách. Mezi ramena se do speciálního držáku upíná vzorek, který vytváří rezonanční systém. Rezonančním systémem je myšlena rezonanční frekvence závislá na modulu a geometrii vzorku. Celé zařízení je umístěno v temperovaném prostředí, které dovoluje měřit v širokém rozsahu teplot (obvykle od -150 do 500 °C), ale také při jedné konstantní teplotě (izotermně). Deformace vzorku je způsobena dvěma protichůdnými momenty stejné velikosti, které působí na protilehlé konce vzorku upnutého do svorek. Pomocí DMA lze charakterizovat materiál závislostí modulu a ztrátového úhlu na teplotě, popřípadě na čase. [7] Metoda poskytuje základní údaje o mechanických vlastnostech, které mají přímý vztah ke zpracování a především ke zpracovatelnosti a použitelnosti výrobku. Metodou DMA lze stanovit teplotu skelného přechodu (Obrázek 27), bodu měknutí a tání, mechanické ztráty v materiálu, tečení metodou krípu, stupeň krystalizace, míra orientace, bod zesíťování, stárnutí materiálu, a další. [7]



Obrázek 27. Teplotní závislost z DMA měření. (T_g —teplota skelného přechodu, T_m —teplota tání, E' —elastický modul, T —teplota)

6. REALIZACE A VÝSLEDKY ETAPA I

6.1. Vstupní suroviny

Konkrétní vstupní suroviny, tzn. epoxidové pryskyřice a další příměsi, byly vybrány v rámci FÁZE I této disertační práce. Jako základní suroviny byly předvybrány:

- Nemodifikované bisfenol A epoxidové pryskyřice
- Nemodifikované bisfenol F epoxidové pryskyřice
- Reaktivní ředidla
- Nereaktivní ředidla
- Thixotropní přísady
- Plniva:
 - na bázi oxidu křemičitého
 - na bázi barytu
 - na bázi skla

6.1.1. Nemodifikované bisfenol A epoxidové pryskyřice

Do projektu byl vybráno 7 zástupců komerčně běžně dostupných epoxidových pryskyřic na bázi bisfenolu A, neboli DGEBA. Jedná se o čiré, transparentní, kapalné, nízkomolekulární, nemodifikované pryskyřice určené pro výrobu kompozitních materiálů, pro ruční laminace, pultruze, nátěrovou chemii, a podobně. Při volbě produktů bylo brána na zřetel mimojiné komerční dostupnost na českém trhu a renomé výrobců jednotlivých produktů. Epoxidové pryskyřice řady EnviPOXY, konkrétně EnviPOXY 520 a 525 jsou ekologičtější verze produktů standardně vyráběných produktů. EnviPOXY 530 je pak novým typem epoxidové pryskyřice s menší ekologickou stopou. Produkty EnviPOXY jsou certifikované produkty s významným omezením uvolňování CO₂ při výrobě a zpracování. Pro jejich syntézu je použito méně ropy a více velmi snadno obnovitelných zdrojů.

Komerční název	Výrobce	CAS číslo
DER 331	DOW	25068-38-6
CHS EPOXY 510	Spolchemie	25068-38-6
CHS EPOXY 520	Spolchemie	25068-38-6
CHS EPOXY 525	Spolchemie	25068-38-6
EnviPOXY 520	Spolchemie	25068-38-6
EnviPOXY 525	Spolchemie	25068-38-6

EnviPOXY 530	Spolchemie	25068-38-6
--------------	------------	------------

Tab.8. Seznam vybraných představitelů DGEBA s uvedením komerčního názvu, výrobce a CAS čísla. [55,56,57,59,60,61,69]

Komerční název	Viskozita při teplotě +25°C [mPa.s]	Vodíkový ekvivalent [g/Eq]	Hydrolizovatelný chloridový zbytek [ppm]	Hustota při teplotě +25°C [g/ml]
DER 331	11.000 – 14.000	182 - 192	≤500	1,16
CHS EPOXY 510	12.500 – 15.000	183 - 193	≤300	1,16
CHS EPOXY 520	12.000 – 14.500	182 - 192	≤300	1,16
CHS EPOXY 525	10.000 – 12.000	179 - 189	≤300	1,16
EnviPOXY 520	12.000 – 14.500	182 - 192	≤300	1,16
EnviPOXY 525	10.000 – 12.000	179 - 189	≤300	1,16
EnviPOXY 530	8.000 – 10.000	176 - 186	≤300	1,16

Tab.9. Seznam vybraných představitelů DGEBA s uvedením komerčního názvu, viskosity [mPa.s], vodíkového ekvivalentu [g/Eq], hydrolizovatelného chloridového zbytku [ppm] a hustoty [g/ml]. [55,56,57,59,60,61,62,63,64,66,67,68,69]



Obrázek 28. Epoxidová pryskyřice na bázi bisfenolu A (DGEBA)

6.1.2. Nemodifikované bisfenol F epoxidové pryskyřice

Do projektu byly vybrány 2 zástupci komerčně běžně dostupných epoxidových pryskyřic na bázi bisfenolu F, nebo-li DGEBF. Jedná se o čiré, transparentní, kapalné, nízkomolekulární, nemodifikované pryskyřice určené pro výrobu kompozitních materiálů, pro ruční laminace, pultruze, nátěrovou chemii, a podobně. Při volbě těchto produktů bylo brána na zřetel mimojiné komerční dostupnost na českém trhu a renomé výrobců jednotlivých produktů.

Komerční název	Výrobce	CAS číslo
DER 354	DOW	28064-14-4
CHS EPOXY 590	Spolchemie	9003-36-5

Tab.10. Seznam vybraných představitelů DGEBF s uvedením komerčního názvu, výrobce a CAS čísla. [58,70]

Komerční název	Viskositá při teplotě +25°C [mPa.s]	Vodíkový ekvivalent [g/Eq]	Hydrolizovatelný chloridový zbytek [ppm]	Hustota při teplotě +25°C [g/ml]
DER 354	3.400 – 4.200	164-174	≤300	1,19
CHS EPOXY 590	3.000 – 5.500	165-175	≤300	1,20

Tab.11. Seznam vybraných představitelů DGEBF s uvedením komerčního názvu, viskosity [mPa.s], vodíkového ekvivalentu [g/Eq], hydrolizovatelného chloridového zbytku [ppm] a hustoty [g/ml]. [58,65,70]

6.1.3. Ředidla

Ředidla nebo-li rozpouštědla se používají ke zlepšení roztíratelnosti laků, k čištění štětců a k odstranění starých nátěrů. [28] Čisté epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A mají viskositu při +20°C obvykle v intervalu 10.000 – 15.000 mPa.s. a čisté epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu F mají viskositu při +20°C obvykle v intervalu 5.000 – 7.000 mPa.s. Viskosita obou typů pryskyřic je pro většinu aplikací zpracovatelsky nevhodná. Pomocí ředidel, ať reaktivních nebo nereaktivních, je možno snížit viskositu nově vzniklé směsi až na cca 500 mPa.s při +20°C.

Nevýhodou nereaktivních ředidel je zápach, dale skutečnost, že i při menším dávkování, od cca 1 hmotnostního %, mohou mít významný negativní vliv na výsledné mechanické, chemické a tepelné odolnosti polymeru. Další jejich nevýhodou je, že se odpařují ze směsi v průběhu zpracování a dále vytěkávají z vytvrzeného polymeru po téměř celou dobu jeho životnosti. Rychlost odparu a vytěkávání závisí zejména na typu použitého ředidla. Například běžně používaný benzylalkohol se při zpracování směsi vypařuje jen minimálně, avšak z vytvrzeného polymeru na bázi DGEBA/DGEBF a tvrdidla na bázi isoforondiaminu vytěkává po dobu až několika let. Tento jev má za následek smršťování polymeru, které může při vyšším dávkování benzylalkoholu ve směsi, od cca 40 hmotnostních %, vést ke vzniku defektů, zejména praskání, díky kterým epoxidový nátěr zcela pozbyde své ochranné funkce. Viz Obrázek 11.

Výhodou nereaktivních ředidel je nízká nákupní cena v porovnání s reaktivními ředidly.

Reaktivní ředidla jsou nízkoviskózní látky, které jsou téměř bez zápachu a mají v částech molekuly dostupných pro chemickou reakci přítomnou epoxidovou funkční skupinu. Díky této funkční skupině se plně zabudovávají do polymerní sítě a nemohou tak v průběhu životnosti nátěru vytékat z polymeru, nebo v polymeru jakkoli migrovat. Jejich nespornou výhodou je, že za stanovených skladovacích podmínek, teplota vzduchu v intervalu +5 až +30°C a atmosférický tlak 1013,25 hPa při teplotě +15°C, se prakticky neodpařují. I u tohoto typu ředidel se v určitých případech můžeme setkat s negativním vlivem na mechanické, chemické a teplotní parametry. Dávkování je však pak většinou vysoko nad 10 hmotnostními % ve směsi. Nákupní cena reaktivních ředidel je minimálně o 50% vyšší než nákupní cena nereaktivních ředidel.

6.1.3.1. *Reaktivní ředidla*

Do disertační práce byli vybráni dva zástupci komerčně běžně dostupných a nejpoužívanějších (>9% aplikací) reaktivních ředidel s epoxidovou reakční skupinou na konci molekulárního řetězce. Jedná se o kapalné, velmi nízko viskózné produkty určené pro výrobu kompozitních materiálů, pro ruční laminace, pultruze, nátěrovou chemii, a podobně. Výhodou těchto reaktivních ředidel je, že se plně zakomponovávají do polymerní sítě a v průběhu životnosti nátěr nevytékají ven z polymeru. Dávkování reaktivních ředidel do cca 10 hmotnostních % nemá významný vliv na výsledné chemické, mechanické a tepelné odolnosti. Při volbě těchto produktů bylo brána na zřetel mimo jiné komerční dostupnost na českém trhu a renomé výrobců jednotlivých produktů.

Komerční název	Výrobce	CAS číslo
Araldite DY-E	Hutsman	68609-97-2
Epilox P 13-18	Leuna	68609-97-2

Tab.12. Seznam vybraných představitelů reaktivních ředidel s epoxidovou reakční skupinou na konci molekulárního řetězce s uvedením komerčního názvu, výrobce a CAS čísla. [71,83]

Komerční název	Viskozita při teplotě +25°C [mPa.s]	Bod varu/Bod vzplanutí [°C]	Vodíkový ekvivalent [g/Eq]	Hustota při teplotě +25°C [g/ml]
Araldite DY-E	4 - 12	>200/142	275-315	0,89
Epilox P 13-18	5 - 10	>200/142	270-305	0,89

Tab.13. Seznam vybraných představitelů reaktivních ředidel s epoxidovou reakční skupinou na konci molekulárního řetězce s uvedením komerčního názvu, viskozity [mPa.s], vodíkového ekvivalentu [g/Eq] a hustoty [g/ml]. [71,72,73, 83]

6.1.3.2. Nereaktivní ředidla

Do disertační práce bylo vybráno pět zástupců nereaktivních ředidel, která jsou nejčastěji používány při formulaci epoxidových bezrozpouštědlových systémů. Jejich poměrné zastoupení ve finálním systému je obvykle velmi malé. Obvykle se nedávkuje se do systémů samostatně, ale téměř vždy jako součást aditiv pro úpravu různých vlastností finálního systému nebo jako součást modifikovaných aminových tvrdidel. Mezi parametry nátěrových hmot, které jsou cíleně ovlivňovány aditivy se řadí rozliv, viskositá, smáčení podkladu, odpěňování, odvodušňování, apod.

Nereaktivní ředidla vytékávají ze systému po celou dobu životnosti epoxidového bezrozpouštědlového nátěru. Pokud jsou dávkovány ve větším množství, tak jejich vytékávání může mít velmi negativní vlivní na životnost nátěru. Nejčastěji se zvýšené dávkování nereaktivních ředidel projevuje ve smršťování nátěru. Vlivem většího smrštění nátěru dochází k praskání a odlupování filmu od podkladu. Tento typ defektu je úplným selháním nátěru, který zcela přestal plnit svou ochrannou funkci.

Chemický název	Výrobce/Dodavatel	CAS číslo
4-methyl-1,3-dioxolan-2-on	Thermo Fisher Scientific	108-32-7
Aromatické uhlovodíky, C10	ExxonMobil	-
Benzylalkohol	Sigma - Aldrich	100-51-6
Metylisobutylketon	MACH CHEMIKÁLIE	108-10-1
Nízkovroucí nafta, nespecifikovaná	DHC Solvent Chemie	64742-95-6

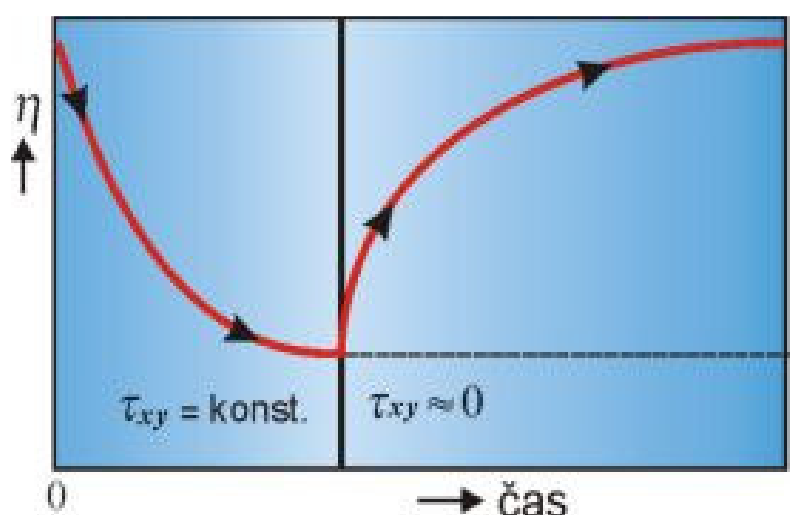
Tab. 14. Seznam vybraných představitelů nereaktivních ředidel s uvedením chemického názvu, výrobce/dodavatele a CAS čísla. [74,75,76,77,78]

Chemický název	Viskositá při teplotě +25°C [mPa.s]	Bod varu/Bod vzplanutí [°C]	Hustota při teplotě +25°C [g/ml]
4-methyl-1,3-dioxolan-2-on	2,8	-116	1,205
Aromatické uhlovodíky, C10	1,6	178/62	0,898
Benzylalkohol	6,6	205/101	1,045
Metylisobutylketon	0,6	117/16	0,802
Nízkovroucí nafta, nespecifikovaná	2,0	154/43	0,860

Tab. 15. Seznam vybraných představitelů nereaktivních ředidel s uvedením chemického názvu, viskosity [mPa.s], bodu varu a vznícení [°C] a hustoty [g/ml]. [74,75,76,77,78]

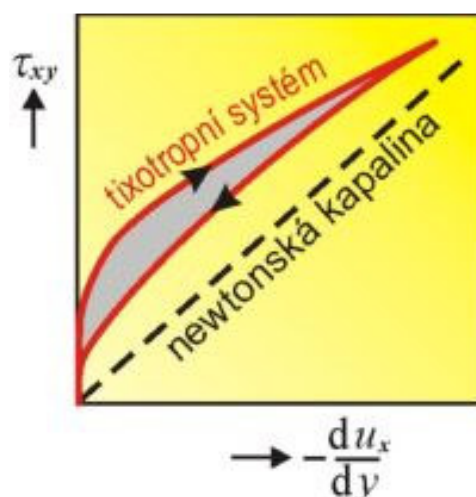
6.1.4. Thixotropní přísady

Vybrány byly celkem 3 vzorky thixotropních přísad (aditiv). Dva z nich jsou na bázi pyrogenní siliky a jeden na bázi jílu. Tixotropie je reologická vlastnost některých pseudoplastických a plastických systémů, které podrobeny smykovému namáhání (míchání, třepání apod.), jeví zpočátku vysokou zdánlivou viskozitu, která s časem postupně klesá. Je-li systém ponechán v klidu, původní struktury se opět obnovují a viskozita se asymptoticky blíží původní vysoké hodnotě. [29] Časový průběh zdánlivé viskozity ukazuje Obrázek 29.



Obrázek 29. Časová závislost zdánlivé viskozity tixotropního systému [29]

Na tokové křivce těchto systémů se objevuje hysterezní smyčka – průběh tokové křivky naměřené při pravidelném zvyšování napětí se neshoduje s průběhem naměřeným při jeho snižování viz. Obrázek 30. Na rozdíl od reopexie probíhá hysterezní smyčka ve směru pohybu hodinových ručiček. [29]



Obrázek 30. Průběh tokové křivky pro tixotropní a newtonskou kapalinu [29]

Zřetelné tixotropní vlastnosti jsou pozorovány u některých gelů reverzibilních i ireverzibilních s fyzikálními spoji. Jsou-li síly poutající původní disperzní částice do síťovité struktury velmi slabé, je možno gel více nebo méně prudkým protřepáním převést opět na sol - mechanickými účinky se ruší slabé vazby mezi částicemi. Zůstane-li ztekucený sol stát v klidu, vazby se pomalu obnovují a dochází k nové gelaci a viskozita postupně nabude původní hodnoty. [29]

Tixotropie je důležitá např. v průmyslu barev (je žádoucí, aby barva byla tekutá pouze při natírání), v kosmetice, potravinářství, farmacii apod. [29]

6.1.4.1. Pyrogenní silika

Jedná se o synteticky vyráběný čistý oxid křemičitý (SiO₂), který se vyrábí povrchově neupravený (pyrogenní) i upravený (hydrofobní). Pyrogenní oxid křemičitý může být připraven několika způsoby, včetně vypařování oxidu křemičitého a oxidujících organických nebo anorganických sloučenin křemíku. Pyrogenní oxid křemičitý se vyrábí například spalováním chloridu křemičitého. Nejde však o spalování v pravém slova smyslu, ale převedení chloridu křemičitého do plynné fáze za vysokých teplot podle následující rovnice [31] :



Silika je složena z kulovitých částic SiO₂, které přiléhají vzájemně k sobě a tvoří shluky a řetízky. Velikost částic, která závisí na způsobu výroby, se pohybuje od 1 do 50 nm. Větší měrný povrch se předpokládá u siliky v podobě koloidní suspenze cca 80 m² /g oproti měrnému povrchu v suché podobě 15-25 m²/g. Povrchovou úpravou oxidu křemičitého lze obecně dosáhnout měrného povrchu 50 – 600 m²/g. Výroba siliky je náročná z ekonomického hlediska. [30]

Pro účely této práce byly vybrány následující typy pyrogenní siliky:

Chemický název	Výrobce/Dodavatel	CAS číslo	Měrný povrch [m ² /g]	Maximální velikost částic [μm]
Oxid křemičitý, získán chemickou cestou	EVONIK	7631-86-9	200	<50
Oxid křemičitý, získán chemickou cestou	EVONIK	7631-86-9	380	<50

Tab. 16. Seznam vybraných představitelů pyrogenní siliky a vybrané technické údaje. [46]



Obrázek 31. Pyrogenní silika, měrný povrch 200 m²/g.

6.1.4.2. Jíl

Pro účely této práce byl jako další tixotropní aditivum vybrán jíl na bázi bentonitu.

Bentonit je hornina vznikající zvětráváním mateční horniny z čediče (třetihorní hornina). Je charakteristická vysokým obsahem jílových minerálů. Jedná se o reziduální a nepřemístěnou jílovitou horninu, která má velmi dobrou sorpční vlastnost, vysokou schopnost výměny kationtů. Je to tvárná hornina. Typickou vlastností je, že při styku s vodou intenzivně bobtná. Chemické i minerální složení horniny je velmi proměnlivé a závislé na vzniku ložiska. Nejvýznamnější částí horniny je montmorillonit, tvoří 60 až 80 procent. [32]

Chemický název	Výrobce/Dodavatel	Maximální velikost částic [μm]
Bentonit	Biesterfeld	63

Tab.17. Vybraný představitel jílu.



Obrázek 32. Bentonit.

6.1.5. Plniva

Byly vybrány celkem tři typy plniv: autosklo, vápenec a křemičitý písek (moučka).

6.1.5.1. Autosklo

V dnešní době existuje mnoho druhů autoskel, která slouží pro akustický, atmosférický, tepelný, vizuální komfort, bezpečí a ochranu.

Složení autoskel se od klasického skla velmi liší, protože některá z nich obsahují pryskyřice, tónovací pokovení a zejména vloženou bezpečnostní fólii. Běžná dotřídovací linka na obalové sklo nedokáže automobilová skla vytrdit ani upravit. Také klasické sklárny nemají na zpracování autoskla potřebnou výbavu, a proto se většinou skládkují. [11]

Autoskla můžeme dělit v zásadě na dva druhy, a to podle jejich využití. Jsou to skla, která obsahují bezpečnostní fólii a skla bez fólie. Bezpečnostní fólie se vyskytuje pouze u čelních skel. Občas se však setkáváme, že boční nebo zadní skla mohou také obsahovat tónovací fólii, která snižuje propustnost světla do vozidla. Tato fólie nemá žádný vliv na složení autoskla. Tyto dva druhy autoskel je před recyklací nutno od sebe oddělit. Recyklace skel s bezpečnostní fólií je náročnější proces, a tudíž je i cenově náročnější. [11]

První fáze recyklace je dokonalé nadrcení autoskla za pomoci vstupní linky, která je vybavena vysoce funkčním drtičem, schopným rozdrtit autoskla z osobních a nákladních vozů, autobusů i kamionů. Pro autoskla bez bezpečnostní fólie po této fázi proces recyklace končí. Autoskla s bezpečnostní fólií pokračují dále na dopravníky a separátory, které vytrdí kovy a ostatní příměsi. Drobné střípky jsou dále dopraveny k soustavě optických čidel, s jejichž pomocí se z drti odstraní nečistoty, zbytky fólie, vytěšňovací gumy apod. Výsledná směs z nadrcených skel má své specifické vlastnosti a stále obsahuje jisté procento nečistot, proto se na výrobu nového skla používá jen velmi malé množství. Větší množství se používá při výrobě izolací nebo sklokystalických desek. Velká část těchto odpadů však zůstává bez využití a nabízí se tak jako vhodná a dostupná druhotná surovina pro využití ve stavebnictví. [11]

Autosklo, které bylo v práci použito, bylo dovezeno ze skládky ve Frýdku - Místku. Byla dovezena celá čelní okna s bezpečnostní fólií. Sklo oken bylo polámáno, folie byla nejdříve nařezána odlamovacím nožem na menší části, které se následně mlely v kulovém mlýně, kde došlo k oddělení skla od polymerní fólie, která se v autosklu nachází. Mletí trvalo cca 1 hodinu při navážce 3 kg střepeů. Dále bylo namleté sklo ručně proséváno na frakci $\leq 0,063$ mm. [11]

OBECNÉ INFORMACE	
Název odpadní látky	AUTOSKLO
Producent odpadní látky	Frýdecká skládka, a.s. Panské Nové Dvory 3559 738 01 Frýdek- Místek
Fyzikální nebezpečnost	Ne
Nebezpečnost pro zdraví	Ne

Environmentální nebezpečnost	Ne
POŽADAVKY NA PŘEDÚPRAVU	
Sušení	Ano
Mletí	Ano – kulový mlýn
Třídění	Ano – na frakci $\leq 0,063$ mm
VLASTNOSTI ODPADU	
Skupenství odpadní látky	Pevné
Hořlavost	Ne
Rozpusťnost ve vodě	Ne

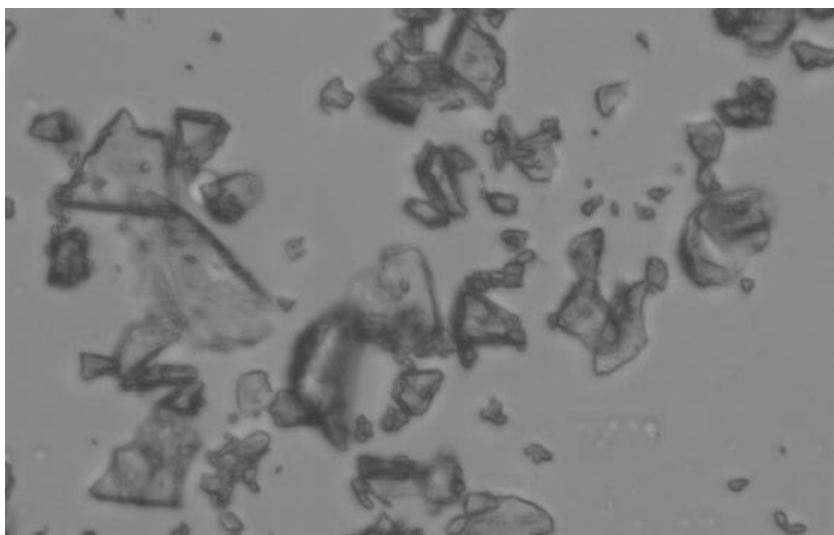
Tab.18. Technické informace o odpadní surovině autosklo před úpravou. [11]



Obrázek 33. Odpadní surovina autosklo před úpravou. [11]

Název	Maximální velikost částic [μm]	Specifická hmotnost [g/l]
Autosklo, po úpravě	63	2,54

Tab.19. Technické informace o odpadní surovině autosklo po úpravě. [11]



Obrázek 34. Odpadní surovina autosklo po úpravě, foto z mikroskopu, zvětšeno 40x. [11]

6.1.5.2. Baryt

Baryt, chemický vzorec BaSO_4 (síran barnatý), je kosočtverečný minerál. Název pochází z řeckého slova barys – těžký. Starší český název je těživec. Od podobných minerálů ho snadno rozeznáme právě podle hustoty. Baryt je mnohem těžší. [33]

Dále se využívá v papírnickém a gumárenském průmyslu jako plnivo, ve stavebnictví jako plnivo do ochranných omítek, které baryt pohlcuje. Je také oblíben v pyrotechnice při výrobě ohňostrojů, jelikož barví plamen. Další využití nalézá např. v lékařství, při výrobě barev nebo ve sklářství. Baryt je důležitý materiál i pro těžbařský průmysl, kde je využíván k výplachům a těsnění vrtů. [33]

Chemický název	Výrobce/Dodavatel	Maximální velikost částic [μm]	Specifická hmotnost [kg/l]
Baryt	Koltex Color	63	4,5

Tab.20. Parametry barytu. [48]



Obrázek 35. Baryt.

6.1.5.3. Křemičité písky (moučky)

Byly vybrány dva druhy křemičitých písků, resp. mouček, a to Dorsilit 1600 a Dorsilit 12100. Dorsilit 12100 je druh křemičité moučky s velikostí částic $<63 \mu\text{m}$, a Dorsilit 1600 byl zvolen jako druh křemičité moučky s maximálním obsahem částic o velikosti $>63 \mu\text{m}$. Důvodem pro tento výběr je zjištění vlivu velikosti částic na rychlost krystalizačního procesu. Křemičité písky s velikostí zrn $\geq 200 \mu\text{m}$ se nepoužívají jakožto primární plniva z důvodu rychlé sedimentace v polymerní matici vlivem velikosti částic. Tato plniva se používají jako sekundární plniva, jež jsou do směsi přimíchávána těsně před aplikací. Sekundární plniva nemají na krystalizační proces žádný vliv. Granulometrie sekundárních plniv může být až $2000 \mu\text{m}$.

Obchodní název	Výrobce/Dodavatel	Obsah částic $<63 \mu\text{m}$ [%]	Obsah částic $>63 \mu\text{m}$ [%]	Maximální velikost částic [μm]	Specifická hmotnost [kg/l]
Dorsilit 1600	Dorfner	64	36	160	2,6
Dorsilit 12100	Dorfner	100	0	63	2,6

Tab.21. Seznam vybraných představitelů křemičitých písků a jejich vybrané technické parametry. [47]

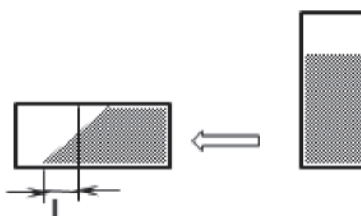


Obrázek 36. Křemičitá moučka.

6.2. Zjištění tendence ke krystalizaci

6.2.1. Receptury vzorků a postup

Dle normy ISO 4895 – Tekuté epoxidové pryskyřice – Zjištění tendence ke krystalizaci byly připraveny dle receptur v Tabulce 20 vzorky následujícím způsobem. Do skleněné zkumavky o objemu 100 ml, průměru 40 mm a výšce 80 mm bylo nadávkováno 20 g epoxidové pryskyřice nebo směsi epoxidových pryskyřic. Zkumavka byla poté uzavřena speciální gumovou zátkou a umístěna do termokomory vytemperované na teplotu (60 ± 2) °C na 16 hodin. Poté byly zkumavky z termokomory vytaženy a ponechány spontánně schládnout na pokojovou teplotu (23 ± 5) °C. Do zkumavek byla přidána dle receptury nukleační činidla a směs byla zamíchána čistou skleněnou tyčinkou. Některé vzorky byly ponechány bez nukleačních činidel a tak byly v tomto kroku jen promíchány skleněnou tyčinkou. Zkumavky byly uzavřeny gumovou zátkou a umístěny ve vertikální poloze do chladničky o vnitřní teplotě (10 ± 2) °C. Vzorky byly vyhodnocovány dvakrát denně v intervalech 8 hodin přes den a 16 hodin přes noc. Vyhodnocení se provádí tak, že se zkumavky vytáhnou z chladničky, nechají se spontánně ohřát na pokojovou teplotu (23 ± 5) °C, a poté se na 1 minutu umístí do horizontální polohy jako na Obrázku 37.



Obrázek 37. Vyhodnocení vzorků při zjišťování tendence ke krystalizaci.

Po každém vyhodnocení se obsah zkumavky promíchá po dobu 2 minut čistou skleněnou tyčinkou, zkumavka se uzavře gumovou zátkou a umístí zpět do

chladničky. DSC a SEM pozorování ukázaly, že jsou zde velké rozdíly v krystalizaci a morfologii mezi vzorky připravenými mísením v jiné posloupnosti. [79] Nutné je postup míchání důkladně dodržovat. Je třeba důkladně vyhodnocovat a zaznamenávat hodnotu L. Pokud se při umístění do horizontální polohy hladina obsahu zkumavky nijak nezmění, tj. bude zcela vertikální, potom je vzorek zkrystalizován, fáze krystalizace je označena "c" a vzorek je z dalšího pozorování vyřazen.

Vyhodnocení fáze krystalizace se provádí následovně:

- hodnota $L \geq 10$ mm, pak se fáze krystalizace vzorku ohodnotí písmenem "a"
- hodnota $L < 10$ mm, pak se fáze krystalizace vzorku ohodnotí písmenem "b"
- hodnota $L=0$ mm, pak se fáze krystalizace vzorku ohodnotí písmenem "c".



Obrázek 38. Speciální zkumavka, zátka a tyčinka pro zjišťování tendence ke krystalizaci dle ISO 4895.



Obrázek 39. Termokomora použitá při zjišťování tendence ke krystalizaci dle ISO 4895.

Číslo vzorku	Receptura vzorku		Nukleační činidlo	
	Komponenty	Množství [g]	Komponenty	Množství [g]
1	DER 331	20	CaCO ₃ Ethanol	20 2
2	CHS EPOXY 510	20	CaCO ₃ Ethanol	20 2
3	CHS EPOXY 520	20	CaCO ₃ Ethanol	20 2
4	CHS EPOXY 525	20	CaCO ₃ Ethanol	20 2
5	EnviPOXY 520	20	CaCO ₃ Ethanol	20 2
6	EnviPOXY 525	20	CaCO ₃ Ethanol	20 2
7	EnviPOXY 530	20	CaCO ₃ Ethanol	20 2
8	DER 354	20	CaCO ₃ Ethanol	20 2
9	CHS EPOXY 590	20	CaCO ₃ Ethanol	20 2
10	Araldite DY-E	20	CaCO ₃ Ethanol	20 2
11	Epilox P 13-18	20	CaCO ₃	20

			Ethanol	2
12	DER 331	18	CaCO ₃	20
	Epilox P 13-18	2	Ethanol	2
13	DER 331	14	CaCO ₃	20
	Epilox P 13-18	6	Ethanol	2
14	DER 331	18	CaCO ₃	20
	Araldite DY-E	2	Ethanol	2
15	DER 331	14	CaCO ₃	20
	Araldite DY-E	6	Ethanol	2
16	DER 331	18	CaCO ₃	20
	4-methyl-1,3-dioxolan-2-on	2	Ethanol	2
17	DER 331	14	CaCO ₃	20
	4-methyl-1,3-dioxolan-2-on	6	Ethanol	2
18	DER 331	18	CaCO ₃	20
	Aromatické uhlovodíky, C10	2	Ethanol	2
19	DER 331	14	CaCO ₃	20
	Aromatické uhlovodíky, C10	6	Ethanol	2
20	DER 331	18	CaCO ₃	20
	Benzylalkohol	2	Ethanol	2
21	DER 331	14	CaCO ₃	20
	Benzylalkohol	6	Ethanol	2
22	DER 331	18	CaCO ₃	20
	Metylisobutylketon	2	Ethanol	2
23	DER 331	14	CaCO ₃	20
	Metylisobutylketon	6	Ethanol	2
24	DER 331	18	CaCO ₃	20
	Nízkovroucí nafta, nespecifikovaná	2	Ethanol	2
25	DER 331	14	CaCO ₃	20
	Nízkovroucí nafta, nespecifikovaná	6	Ethanol	2
26	DER 331	19	CaCO ₃	20
	Pyrogenní silika, 200 m ² /g	1	Ethanol	2
27	DER 331	19	CaCO ₃	20
	Pyrogenní silika, 380 m ² /g	1	Ethanol	2
28	DER 331	19	CaCO ₃	20
	Bentonit	1	Ethanol	2
29	DER 331	15	CaCO ₃	20
	Autosklo	5	Ethanol	2
30	DER 331	10	CaCO ₃	20
	Autosklo	10	Ethanol	2
31	DER 331	15	CaCO ₃	20
	Baryt	5	Ethanol	2
32	DER 331	10	CaCO ₃	20
	Baryt	10	Ethanol	2
33	DER 331	15	CaCO ₃	20
	Dorsilit 1600	5	Ethanol	2
34	DER 331	10	CaCO ₃	20
	Dorsilit 1600	10	Ethanol	2
35	DER 331	15	CaCO ₃	20
	Dorsilit 12100	5	Ethanol	2
36	DER 331	10	CaCO ₃	20
	Dorsilit 12100	10	Ethanol	2

Tab.22. Receptury vzorků pro Zjištění tendence ke krystalizaci dle ISO 4895

6.2.2. Výsledky

Z provedených analýz tendence ke krystalizaci bylo zjištěno, že DGEBA pryskyřice jsou v porovnání s DGEBF hůře iniciovatelné pro krystalizační proces. Ostatní vzorky se dle normy ISO 4895 ke krystalizaci iniciovat nepodařilo.



Obrázek 40. Sada vzorků zjišťování tendence ke krystalizaci dle ISO 4895.

	Den / Vyhodnocení (R = ráno, O = odpoledne)													
Vzorek č.	1/R	1/O	2/R	2/O	3/R	3/O	4/R	4/O	5/R	5/O	6/R	6/O	7/R	7/O
1	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
2	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
3	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
4	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
5	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
6	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
7	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
8	a	a	a	a	a	a	a	a	b	b	b	b	b	b
9	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	b
10	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
11	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
12	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a

13	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
14	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
15	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
16	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
17	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
18	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
19	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
20	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
21	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
22	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
23	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
24	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
25	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
26	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
27	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
28	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
29	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
30	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
31	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
32	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
33	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
34	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
35	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
36	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a

Tab.23. Výsledky prvních 7 dní z analýzy zjištění tendence ke krystalizaci dle ISO 4895

Vzorek č.	Den / Vyhodnocení (R = ráno, O = odpoledne)													
	8/R	8/O	9/R	9/O	10/R	10/O	11/R	11/O	12/R	12/O	13/R	13/O	14/R	14/O
1	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	b
2	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
3	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	b	b	b	b
4	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b
5	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	b
6	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	b	b	b
7	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	b
8	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b
9	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b

10	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
11	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
12	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
13	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
14	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
15	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
16	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
17	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
18	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
19	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
20	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
21	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
22	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
23	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
24	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
25	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
26	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
27	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
28	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
29	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
30	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
31	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
32	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
33	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
34	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
35	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
36	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a

Tab.24. Výsledky z 8. až 14. dne analýzy zjištění tendence ke krystalizaci dle ISO 4895

Vzorek č.	Den / Vyhodnocení (R = ráno, O = odpoledne)													
	15/R	15/O	16/R	16/O	17/R	17/O	18/R	18/O	19/R	19/O	20/R	20/O	21/R	21/O
1	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b
2	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
3	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b
4	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b
5	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b

6	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b
7	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b
8	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	c	c	c	c
9	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	c	c	c	c
10	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
11	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
12	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
13	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
14	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
15	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
16	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
17	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
18	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
19	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
20	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
21	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
22	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
23	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
24	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
25	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
26	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
27	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	b
28	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
29	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
30	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
31	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
32	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
33	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
34	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
35	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
36	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a

Tab.25. Výsledky z 15. až 21. dne analýzy zjištění tendence ke krystalizaci dle ISO 4895

	Den / Vyhodnocení (R = ráno, O = odpoledne)													
Vzorek č.	22/R	22/O	23/R	23/O	24/R	24/O	25/R	25/O	26/R	26/O	27/R	27/O	28/R	28/O
1	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b
2	a	a	a	a	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b

3	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>
4	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>
5	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>
6	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>
7	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>
8	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>
9	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>
10	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
11	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
12	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
13	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
14	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
15	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
16	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
17	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
18	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
19	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
20	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
21	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
22	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
23	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
24	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
25	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
26	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>
27	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>
28	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>
29	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
30	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
31	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>
32	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
33	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
34	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>
35	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
36	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>

Tab.26. Výsledky z 22. až 28. dne analýzy zjištění tendence ke krystalizaci dle ISO 4895

6.3. Stanovení krystalinity

Zjištění krystalinity připravených vzorků je velmi důležitá hodnota, jež je nezbytná pro zajištění reprodukovatelnosti výsledků testování.

Na úplném začátku přípravy této práce bylo v plánu změření krystalinity metodou diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Avšak dalším studiem problematiky bylo zjištěno, že tento postup nelze uplatnit. Bylo experimentálně ověřeno (viz. kapitola 6.4. DSC analýza), že absolutní enthalpie H_0 krystalické DGEBA a DGEBF je zcela abstraktní pojem. Epoxidové pryskyřice na bázi DGEBA a DGEBF nejsou schopny přejít zcela do krystalické fáze. Vždy zůstává v objemu určitá amorfnní část, která znemožňuje stanovení absolutní enthalpie H_0 . V následném kroku byla zvažována možnost použití rentgenové analýzy pro zjištění míry krystalinity vzorků. Avšak i tato metoda musela být vyloučena jako jedna z možných. Teploty tání epoxidových pryskyřic na bázi DGEBA a DGEBF jsou pod běžnými pokojovými teplotami. Zařízení pro stanovení krystalinity vzorků s teplotou tání pod +20 °C rentgenovou analýzou nebylo k dispozici. Po dalším studiu odborné literatury bylo přistoupeno ke zjištění krystalinity výpočtovou metodou.

6.3.1. Výpočet krystalinity

Výpočet krystalinity vzorků byl proveden dle vztahu vyjádřeném Rovnicí 3, kde X je krystalinita (nabývá hodnot 0 až 1), ρ je specifická hmotnost v jednotkách kg/l, ρ_c je specifická hmotnost pevné (zkrystalizované) epoxidové pryskyřice, ρ_a je specifická hmotnost amorfnní epoxidové pryskyřice.

$$\rho = X \cdot \rho_c + (1 - X) \cdot \rho_a$$

Rov. 3. Vztah pro výpočet krystalinity semikrystalických polymerů

6.3.2. Postup

Specifická hmotnost vybraných vzorků byla stanovena pyknometricky za použití pyknometru o objemu 50 ml. Pro účely této analýzy byla jako pevná (zkrystalizovaná) epoxidové pryskyřice použit vzorek spontánně zkrystalizované epoxidové pryskyřice DGEBF s obchodním názvem DER 354 a vzorek spontánně zkrystalizované epoxidové pryskyřice DGEBF s obchodním názvem CHS EPOXY 590. Dále byly vybrány vzorky č. 8 a 9 z Tabulky 22, jelikož jediné tyto vzorky dosáhly fáze krystalizace b a c dle ISO 4895, a byly k nim dostupné referenční vzorky spontánně zkrystalizované pryskyřice do fáze c . Pro získání minimálně 75 ml supernatantu byly připraveny vzorky č. 8 a 9 tak, že bylo smíchání 100 g dané zvolené DGEBF, 100 g sráženého uhličitanu vápenatého a 10 g ethanolu. Příprava probíhala dle normy ISO 4895 jen s tím rozdílem, že bylo použito 5 x větších množství použitých komponent a místo speciální skleněné zkumavky byl použit skleněný odměrný válec o objemu 250 ml.

Epoxidové pryskyřice DGEBA nebyly zahrnuty, jelikož nebylo v této fázi možno připravit, akcelerací krystalizačního procesu dle ISO 4805, vzorky pevné (krystalické) pryskyřice. Nebyl dostupný ani vzorek spontánně nakrystalizované epoxidové pryskyřice DGEBA do fáze c dle ISO 4898, tj. pevný (krystalický) vzorek.

6.3.3. Výsledky

Hodnoty krystalinity, které byly zjištěny výpočtovou metodou u vzorků, u nichž bylo dosaženo postupu dle normy ISO 4895 fáze krystalizace *b* a *c*, a u kterých byly dostupné referenční vzorky spontánně zkrystalizované pryskyřice do fáze *c*, jsou uvedeny v Tabulce 27.

Vzorek č.	Parametry vzorků		
	Skupenství	Specifická hmotnost[kg/l]	Vypočetná krystalinita [%]
1	DER 354, amorfní	1.1952	-
2	DER 354, pevný (krystalický), spontánně zkrystalizovaný	1.1999	Maximální, pro účely výpočtu stanoveno na hodnotu 100
3	CHS EPOXY 590, amorfní	1.1950	-
4	CHS EPOXY 590, pevný (krystalický), spontánně zkrystalizovaný	1.2001	Maximální, pro účely výpočtu stanoveno na hodnotu 100
5	Supernatant vzorku č. 8, z tabulky, odebraný po dosažení stupně <i>b</i> dle ISO 4895	1.958	15
6	Supernatant vzorku č. 9, z tabulky, odebraný po dosažení stupně <i>b</i> dle ISO 4895	1.956	14
7	Supernatant vzorku č. 8, z tabulky, odebraný po dosažení stupně <i>c</i> dle ISO 4895	1.1961	17
8	Supernatant vzorku č. 9, z tabulky, odebraný po dosažení stupně <i>c</i> dle ISO 4895	1.1966	17

Tab.27. Hodnoty krystalinity vzorků zjištěné výpočtovou metodou.

6.4. DSC analýza

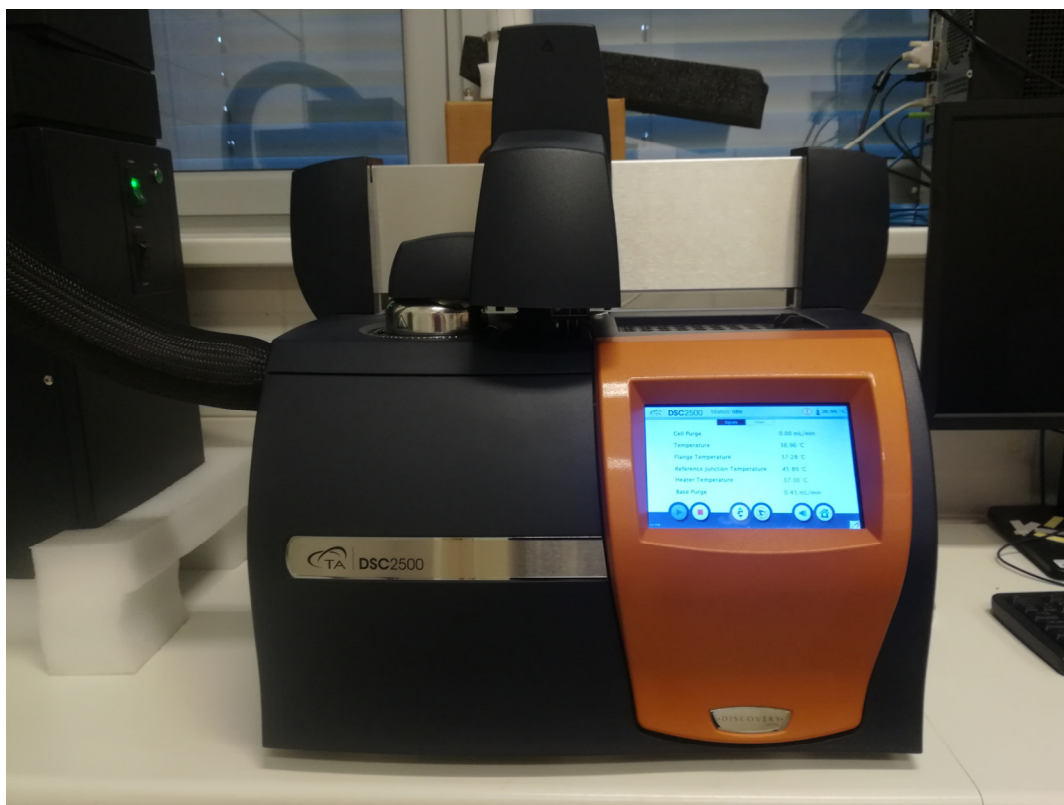
Analýza diferenční skenovací kalorimetrie byla provedena na dvou vzorcích epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu F, tj. DGEFB. Vybrán byl vzorek DER 354 amorfní a DER 354 pevný (spontánně zkrystalizovaný). Pro účel této metody nemohly být použity supernatanty vzorků č. 8 a 9 z Tabulky 22, jelikož i zcela nepatrná kontaminace ethanolem hrubě zkresluje výsledky analýzy metodou DSC. Oba vzorky byly naměřeny dvakrát a hodnoty se kryly. Výsledky jsou tedy dobře reprodukovatelné. Teplota skelného přechodu epoxidové pryskyřice DGEFB je velmi nízká, a tak jí v rámci měření nemohlo být dosaženo. V rámci tohoto měření bylo prokázáno, že ve vzorku DGEFB ve fázi krystalizace *c* dle ISO 4895 existují vedle sebe dvě fáze, krystalická a amorfní. Experimentálně byl podložen teoretický předpoklad, že epoxidové pryskyřice nedosahují fáze úplné přeměny z amorfního do krystalického stavu.

6.4.1. Postup

K měření byl použito zařízení DSC 2500 v modulovaném režimu od TA. Vzorek a reference byly vždy vloženy přímo do komory, ve kterém byla udržována teplota 0 °C. Použita byla následující metoda měření:

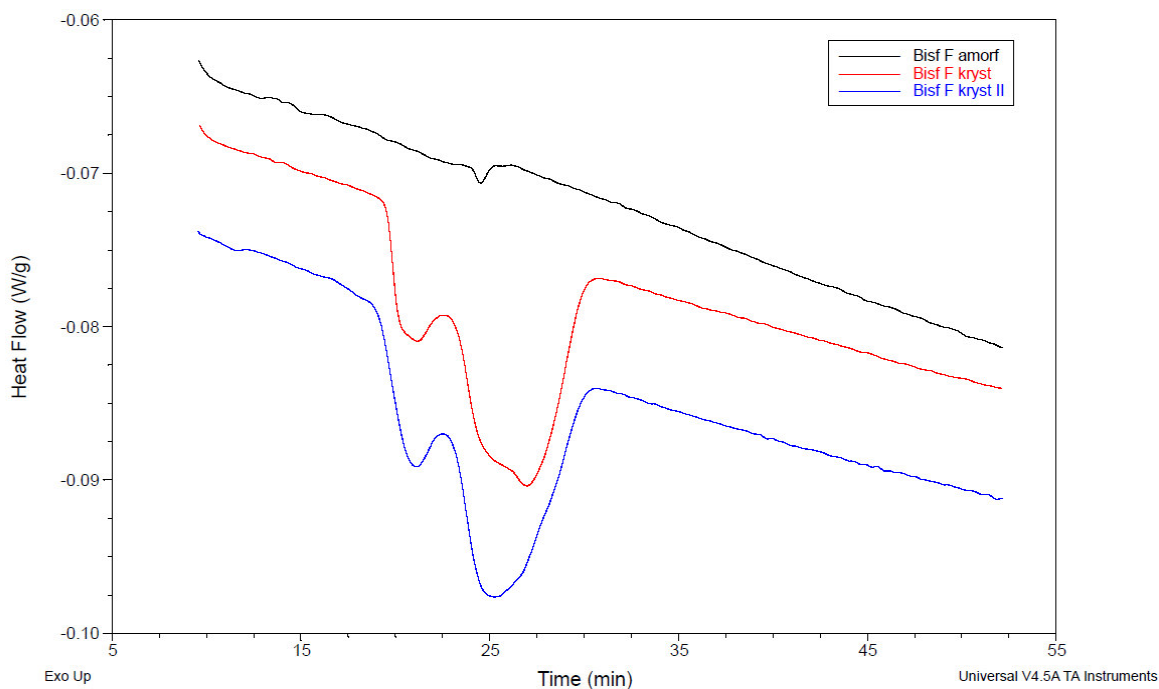
- Krok č. 1. Rampa 5 °C/min na -20 °C,
- Krok č. 2. Zapnutí modulace teploty s amplitudou 0,8 °C a periodou 20 s.
- Krok č. 3. Výdrž 3 minuty.
- Krok č. 4. Rampa 3 °C/min na 120 °C.
- Krok č. 5. Výdrž 6 minut.

Pánvičky, lis na pánvičky, špachtle, pinzety a veškeré další pomůcky, které přišly do styku s vlastním materiálem vzorku nebo připravenou pánvičkou byly s předstihem temperovány v chladničce na teplotu +5 °C. Pánvička se zalisovaným vzorkem byla zvážena dodatečně.

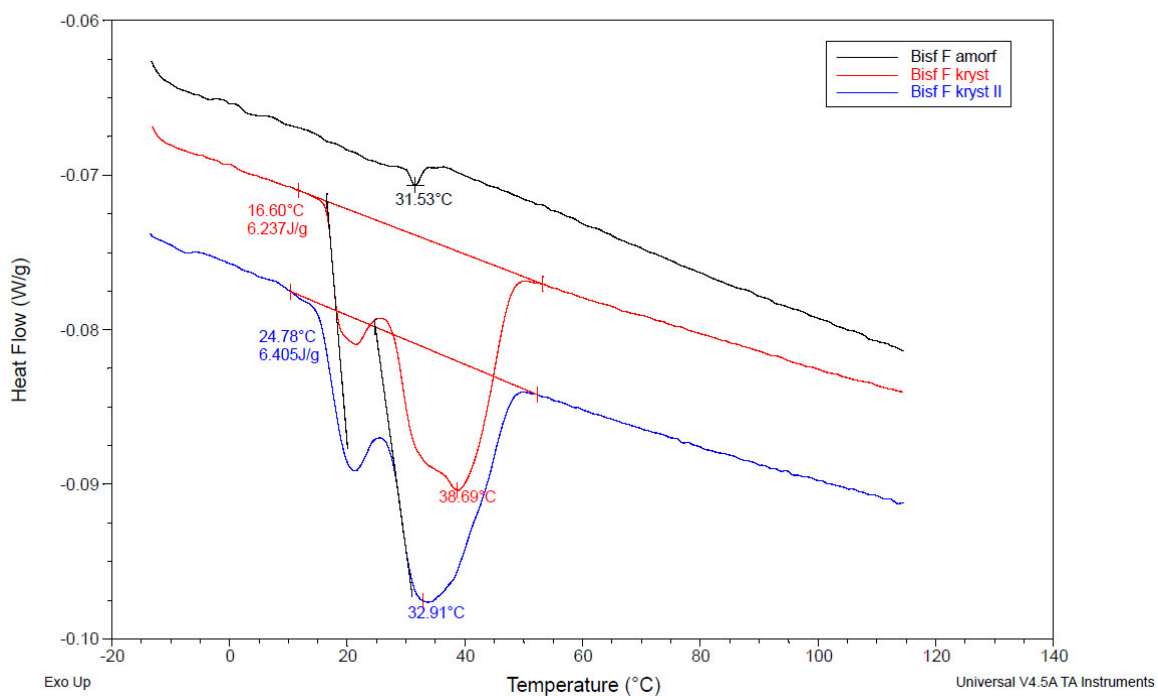


Obrázek 41. Zařízení DSC 2500.

6.4.2. Výsledky



Graf 1. Grafický záznam závislosti tepelného toku na čase z analýzy DSC.



Graf 2. Grafický záznam závislosti tepelného toku na teplotě z analýzy DSC.

Enthalpie tání H_t krystalického vzorku byla při prvním měření zjištěna 6,4 J/g a při druhém měření 6,2 J/g. Průměrná zjištěná hodnota enthalpie tání H_t krystalického vzorku DER 354 je tedy 6,3 J/g.

Z Grafu 2 je zřejmé, že tání krystalické fáze pevného vzorku DER 354, začíná okolo +15 °C a má dvojestupňový průběh ukazující na přítomnost dvou struktur. V Grafu 2 je u amorfního vzorku DER 354 při teplotě 31,5 °C patrný malý endotermický pík. Jedná se s největší pravděpodobností o relaxační pohyb molekul.

6.5. Vyhodnocení výsledků ETAPY I

Jako první byly vybrány vstupní suroviny epoxidových pryskyřic na bázi bisfenolu A (DEGBA) a bisfenolu F (DGEBF), reaktivních a nereaktivních ředidel, tixotropních přísad a plniv. Poté byly na základě vybraných vstupních surovin naformulovány receptury pro zjištění tendence ke krystalizaci dle ISO 4895 – Tekuté epoxidové pryskyřice – Zjištění tendence ke krystalizaci. Celkem bylo vytvořeno 36 receptur.

Receptury byly naformulovány tak, aby byla zjištěna tendence ke krystalizaci jak čistých epoxidových pryskyřic DGEBA i DGEBF a reaktivních ředidel, tak i různých kombinací vybraných nízkomolekulárních nereaktivních ředidel, tixotropních přísad a plniv odpovídajících teoreticky možnému obsahu nejběžnějších příměsí epoxidových nátěrových systémů, anebo ověřujících teoretické předpoklady vlivu příměsí na rychlost krystalizačního procesu. Dle normy ISO 4895 byly na základě 36 receptur vyrobeno 36 vzorků a ty byly po dobu 28 dnů podrobeny analýze tendenci ke krystalizaci dle ISO 4895. Z výsledků této analýzy bylo zjištěno, že nejochotněji krystalizuje epoxidová pryskyřice na bázi DGEBF. Oba vzorky DGEBF, CHS EPOXY 590 a DER 354, jako jediné dosáhly během 28 dní fáze krystalizace *c* dle ISO 4895. Další vzorky, které dosáhly alespoň fáze krystalizace *b* dle ISO 4895 byly epoxidové pryskyřice DGEBA a to DER 331 po 13 dnech, CHS EPOXY 520 po 12,5 dnech, CHS EPOXY 525 po 14,5 dnech a CHS EPOXY 510 po 23 dnech. CHS EPOXY 510 je výrobcem deklarována jako epoxidová pryskyřice DGEBA se sníženou tendencí krystalizaci. Tento technický parametr udaný výrobcem byl experimentálně potvrzen. Epoxidové pryskyřice DGEBF dosáhli fáze krystalizace *b* dříve a to CHS EPOXY 590 po 6 dnech a DER 354 po 4 dnech. Ani jeden vzorek DGEBA epoxidové pryskyřice nedosáhl do 28 dní od zahájení analýzy fáze krystalizace *c* dle ISO 4895. Pozorováním vlivu příměsí na rychlost krystalizace byly zjištěny zajímavé skutečnosti. Nízkomolekulární látky, tj. reaktivní i nereaktivní ředidla, nemají dle provedené analýzy tendence ke krystalizaci významný vliv na rychlost krystalizačního procesu či jeho iniciaci. Oproti tomu u tixotropních aditiv a plniv byl vliv pozorován, a to hned v několika případech. Byly tím rozkryty zajímavé souvislosti a ověřeny teoretické předpoklady. Vliv plniv a tixotropních aditiv, obecně tedy pevných heterogenních částic systému, se projevuje zejména v nižších koncentracích. Tento fenomén jsem již zachytila ve své odborné praxi. Pevné heterogenné částice v systému plní sice funkci krystalizačních jader, avšak pouze do určité koncentrace. Nad cca 30-40 hmotnostních % pevných heterogenních částic je jejich podíl v epoxidové matici tak vysoký, že začínají prostorově bránit skládání oligomerních řetězců molekul do krystalové struktury a tím krystalizační proces, na jehož iniciaci se samy podílely, zcela zásadně zpomalují. Tento jev je tedy možno vysledovat i z výsledků analýzy tendence ke krystalizaci vzorků s obsahem heterogenních pevných částic. Vzorky s obsahem menších částic o velikosti do 63

μm , jako je pyrogenní silika, bentonit, baryt a jemná křemičitá moučka Dorsilit 12100, se do 28 dní od zahájení analýzy dostaly do fáze krystalizace *b* dle ISO 4895. Naopak plniva s obsahem větších částic nad $63 \mu\text{m}$ ani v jednom případě do 28 dní od zahájení testování se do fáze krystalizace *b* nedostaly. Z výsledků testů lze také vyčíst vliv struktury povrchu na rychlost krystalizačního procesu. Do projektu bylo zahrnuto i plnivo na bázi odpadní suroviny autoskla. Velikost částic tohoto plniva je do $63 \mu\text{m}$. I když ostatní použitá plniva a tixotropní aditiva při nižším dávkování s velikostí částic do $63 \mu\text{m}$ urychlila krystalizační proces do té míry, že u vzorků bylo dosaženo fáze krystalizace *b* do 28 dní od zahájení testů, tak u vzorků s přídatkem plniva na bázi autoskla tomu tak nebyl. Autosklo, a sklo obecně, má ve srovnání s oxidem křemičitým, barytem, jíly, apod. hladší povrchovou strukturu částic a to na lomových plochách. V důsledku této skutečnosti je efektivita částic skla jakožto krystalizačních jader výrazně nižší. Dále byla potvrzena i závislost, že velikost měrného povrchu má vliv na rychlost krystalizačního procesu, resp. rychlost nukleace. Čím větší je měrný povrch heterogenní částice, tím rychlejší je nukleace. Vzorek č. 26 dle Tabulky 22 obsahuje pyrogenní siliku s měrným povrchem $200 \text{ m}^2/\text{g}$ a vzorek č. 27 dle Tabulky 22 obsahuje pyrogenní siliku s měrným povrchem $380 \text{ m}^2/\text{g}$. U vzorku č. 27 byl pozorován rychlejší krystalizační proces. Do fáze krystalizace *b* se vzorek dostal o 4 dny dříve než vzorek č. 26.

U pryskyřic typu EnviPOX s menší ekologickou stopou byla zjištěna srovnatelná tendence ke krystalizaci jako mají klasické epoxidové pryskyřice DGEBA a DGEBF.

Krystalinita vybraných vzorků byla stanovena výpočtovou metodou ze specifických hmotností. Pro účely této analýzy byla jako pevná (zkrystalizovaná) epoxidová pryskyřice použit vzorek spontánně zkrystalizované epoxidové pryskyřice DGEBF s obchodním názvem DER 354 a vzorek spontánně zkrystalizované epoxidové pryskyřice DGEBF s obchodním názvem CHS EPOXY 590. Dále byly vybrány vzorky č. 8 a 9 z Tabulky 22, jelikož jediné tyto vzorky dosáhly fáze krystalizace *b* a *c* dle ISO 4895, a byly k nim dostupné referenční vzorky spontánně zkrystalizované pryskyřice do fáze *c*. Krystalinita vzorků spontánně zkrystalizovaných pryskyřic byla vypočtena na 17 hmotnostních %, krystalinita vzorků č. 8 a 9 z Tabulky 22 ve fázi krystalizace *b* byla stanovena na 14,5% a krystalinita vzorků č. 8 a 9 z Tabulky 22 ve fázi krystalizace *c* byla stanovena na 17%

Analýza diferenční skenovací kalorimetrií byla provedena na dvou vzorcích epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu F, tj. DGEBF. Vybrán byl vzorek DER 354 amorfni a DER 354 pevný (spontánně zkrystalizovaný). Průměrná zjištěná hodnota enthalpie tání H_t krystalického vzorku DER 354 byla zjištěna $6,3 \text{ J/g}$. Dále byl úspěšně experimentálně podložen teoretický předpoklad, že epoxidové pryskyřice nedosahují fáze úplné přeměny z amorfniho do krystalického stavu a tudíž, že absolutní enthalpie H_0 krystalické DGEBA a DGEBF je zcela abstraktní pojem a není tedy možno pro stanovení krystalinity použít metodu diferenční skenovací kalorimetrie.

7. REALIZACE A VÝSLEDKY ETAPA II

7.1. Nukleační činidla

Jako jedny z nejúčinnějších nukleačních činidel se v praxi v oblasti krystalizace polymerů osvědčily nerosty.

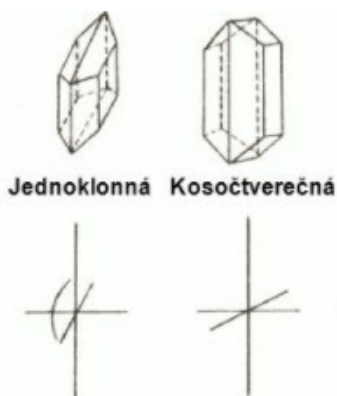
V rámci ETAPY I, byl s úspěchem použit srážený uhličitan vápenatý jako nukleační činidlo dle ISO 4895. Uhličitan vápenatý krystaluje v kosočtverečné krystalografické soustavě. V odborné literatuře se uvádí, že pokud v určité matici úspěšně funguje jako nukleační činidlo krystalická látka, pak je vysoká teoretická pravděpodobnost, že jiné látky krystalované ve stejné krystalografické soustavě mohou být také vhodnými nukleačními činidly pro tutéž matici. Jako vhodný a dostupný nerost ze stejné krystalografické soustavy byl vybrán baryt. Jeho vliv na nukleační a krystalizační proces byl již částečně testován v rámci ETAPY I, kde byl barytu použit jakožto plnivo.

Z přírodních minerálů byla dále vybrán korund, jenž též krystaluje v kosočtverečné krystalografické soustavě. Dalším studiem byla nalezena synteticky vyráběná látka, kterou je oxid titaničitý, typ brookit. Je sice vyráběn průmyslově, ale krystaluje v kosočtverečné krystalografické soustavě stejně jako uhličitan vápenatý a je dobře dostupný. Oxid titaničitý byla vybrán pro ETAPU II jako potenciálně vhodné nukleační činidlo.

Jedno z nejběžnějších nukleačních činidel termoplastů a také reaktoplastů, zejména polyesterů, je mastek, který krystaluje v jednoklonné krystalografické soustavě. Stejnou analogii jako v případě uhličitanu vápenatého a barytu, resp. oxidu titaničitého, byl jako potenciálně vhodný vybrán sádrovec, který také jako mastek krystaluje v jednoklonné krystalografické soustavě.

Druhým zvoleným přístupem k akceleraci nukleace a krystalizace epoxidových pryskyřic DGEBA a DGEBF je očkovací technika, tzv. inokulace. Inokulace je dvojího typu dle původu očkovací látky, homogenní a heterogenní. Polovina experimentu byla provedena heterogenní očkovací technikou. V druhé polovině testů jsem se zabývala také homogenním typem očkovací techniky, která se dále rozděluje na metodu "macroseeding" a "microseeding". Pro účely této práce byla jako vhodnější zvolena metoda "microseeding". V literatuře obě metody velmi detailně popisují Fitzgerald [49] nebo Thaller [50].

Maximální velikost částic nukleačních činidel uvedených byla zjištěna síťovým rozbořem jako propad na síť o velikosti ok 0,063 mm.



Obrázek 42. Grafické znázornění jednoklonné a kosočtverečné krystalografické soustavy.

7.1.1. Charakteristika jednotlivých nukleačních činidel

7.1.1.1. Korund

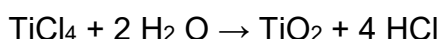
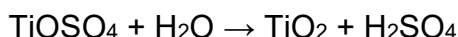
Korund je materiál s vysokým obsahem oxidu hlinitého a vyznačuje se výbornými mechanickými vlastnostmi, především vysokou mechanickou pevností i při vysokých teplotách. Díky tomu nachází korund uplatnění především při výrobě extrémně namáhaných konstrukčních dílů ve strojírenském průmyslu. Korund je navíc materiál s výbornými elektroizolačními vlastnostmi a vysokou tepelnou vodivostí, je žáruvzdorný. Kromě výjimečných mechanických vlastností se korund vyznačuje také vysokou odolností proti korozivnímu působení agresivních látek, je vysoce ořezuvzdorný a zcela hygienicky a zdravotně nezávadný. [52] Specifická hmotnost korundu je 4,0 – 4,1 kg/l.



Obrázek 43. Korund - surový.

7.1.1.2. Oxid titaničitý, brookit

Nejběžnější titaničitou sloučeninou je oxid titaničitý TiO_2 . Existuje ve třech polymorfních modifikacích (ve všech má titan koordinační číslo šest), z nichž nejstabilnější je rutil (tetragonální). Brookit (orthorhombický) a anatas (tetragonální) v něj zahříváním přecházejí. Krystalová struktura rutilu je typická pro mnoho sloučenin obecného vzorce MX_2 ($M = \text{kov}$, $X = \text{O}, \text{F}$), je-li poměr poloměrů kationtu a aniontu r_k/r_a v intervalu 0,41–0,73 (při vyšších hodnotách tohoto poměru vzniká mřížka typu fluoridu vápenatého s koordinačním číslem osm). Rutil i anatas se používají jako stabilní nerozpustné bílé pigmenty, které se připravují hydrolýzou oxid-síranu nebo chloridu titaničitého [51]:



Specifická hmotnost oxidu titaničitého je 4,3 kg/l.



Obrázek 44. Oxid titaničitý.

7.1.1.3. Mastek

Název mastek nepopisuje různorodost tohoto minerálu v přírodě. Na jedné straně je mastek čistý křemičitan hořečnatý, na straně druhé je to obecný výraz pro horniny obsahující více minerálů. Čistý mastek má chemický vzorec $Mg_3[Si_4O_{10}(OH)_2]$. Teoretická chemická analýza vykazuje následující hodnoty:

SiO₂-63,5%

MgO-31,7%

H₂O-4,8%

Chemicky čistý mastek je velmi vzácný, nejčastěji bývá znečištěn uhličitany magnezit, dolomit, vápenec, v menší míře slídou a křemenem.

Mastkové rudy se liší podle mineralogického složení - poměrem mastku a ostatních minerálů. Nejznámějším, mastku příbuzným minerálem, je chlorit. Chlorit (z řeckého Khlôros - zelený) je zastoupen v různých poměrech, strukturou a chemicky je velmi podobný mastku, je ale o něco více reaktivní.

Mastek je nejměkčí známý minerál (dle stupnice Mohs=1), je prakticky ve vodě nerozpustný, stejně tak jako ve slabých kyselinách a alkáliích. Není výbušný ani hořlavý, má velice malou chemickou reaktivitu, je to výborný tepelný a elektrický izolant. Jeho kluznost je dána oddělováním a klouzáním jednotlivých destiček - lamel. Hladké, hydrofobní a vodu odpuzující destičky po sobě kloužou a mastku tak dávají specifické kluzné "mastné" vlastnosti. Komerční typy mastků jsou tvrdší díky nečistotám, které obsahují. Barva surového (nezpracovaného) mastku je šedá až zelená, růžová a zřídka i bílá. Většina evropských ložisek jsou nízké až střední kvality, vzhledem ke svému znečištění jsou převážně šedé barvy. Ložiska chemicky čistého, kvalitního bílého mastku se nalézají v Asii a Austrálii. [53] Specifická hmotnost mastku je 2,58 – 2,83 kg/l.



Obrázek 45. Mastek - surový.

7.1.1.4. Sádrovec

Sádrovec je dihydrát síranu vápenatého. Bývá bezbarvý, bílý, šedý, nažloutlý, průhledný až průsvitný. Vyskytuje se v podobě zrnitých a vláknitých agregátů, často tvoří i dobře omezené až dokonalé jehlicovité, sloupcovité a tabulkovité čiré krystaly. Krystaloví jedinci sádrovce mohou dosahovat velikosti až několika metrů. Je dokonale štěpný, jeho krystaly jsou díky této štěpnosti nevratně ohebné. Na štěpných plochách je skelně až perleťově lesklý. Je velmi měkký, takže do něj lze snadno rýpat již nehtem. [54] Specifická hmotnost sádrovce je 2,3 – 2,4 kg/l.



Obrázek 46. Sádrovec – surový

7.1.2. Očkovací technika

Inokulace je metoda akcelerace nukleace, a tím krystalizace. Je možno ji aplikovat i na epoxidové pryskyřice DGEBA a DGEBF. Základní rozdělení inokulace je dle očkovací látky na heterogenní a homogenní. Heterogenní je takový typ inokulace, kdy jsou do epoxidové pryskyřice přidávány krystaly jiné, ale velmi podobné epoxidové pryskyřice. V případě homogenní nukleace jsou pak přidávány krystaly

téže epoxidové pryskyřice. Homogenní nuklace je dále dělena na metodu “microseeding” a “macroseeding”. Při použití metody “microseeding” se přidávají krystalické fragmenty a při metodě “macroseeding” jednotlivé celé omyté krystaly. Metoda “macroseeding” je pro epoxidové pryskyřice zcela nevhodná, jelikož epoxidové pryskyřice DGEBA a DGEBF nekystalizují do jednotlivých velkých krystalů. Vybrán byl typ “microseeding” homogenní inokulace.

Pro první polovinu experiment byl zvolený postup takový, že do amorfní matrice epoxidové pryskyřice DGEBF bylo přidáno určité množství téže epoxidové pryskyřice DGEBF ve fázi krystalizace *c* dle ISO 4895. Tento typ inokulace je nazýván inokulací homogenní, typ “microseeding”. V druhé polovině experiment byl zvolený postup takový, že do amorfní matrice epoxidové pryskyřice DGEBA bylo přidáno určité množství téže epoxidové pryskyřice DGEBF ve fázi krystalizace *c* dle ISO 4895. Tento typ inokulace je nazýván inokulací heterogenní. Amorfní pryskyřice DGEBA nemohla být očkována homogenní metodou, jelikož se v ETAPĚ I nepodařilo připravit epoxidovou pryskyřici DGEBF ve fázi krystalizace *c* dle ISO 4895.

7.2. Látky zpomalující krystalizační proces

Předpokládá se, že zpomalit krystalizační proces mohou některé nízkomolekulární látky. V ETAPĚ I již bylo otestováno šest vhodných představitelů různých skupin nízkomolekulárních kapalných látek. Představitelem skupiny cyklických uhlovodíků se stal 4-methyl-1,3-dioxolan-2-on, představiteli aromatických uhlovodíků se staly aromatické uhlovodíky s deseti atomy uhlíku v molekule, benzylalkohol byl zvolen jako představitel alkoholů, metylisobutylketon jako představitel ketonů, nespecifikovaná nízkovroucí nafta byla zvolenou představitelkou skupiny solventních naft a (alkoxymethyl)oxiran (alkyl C12-C14) byl vybrán jako zástupce reaktivních ředidel.

Testování probíhalo v rámci ETAPY I dle ISO 4895 po dobu 28 dní. V rámci této ETAPY II bude prodlouženo na 90 dní u všech nízkomolekulárních látek, jelikož ani jednom případě nedošlo při testování v rámci ETAPY I ke krystalizaci vzorku dle ISO 4895.

Stejně tak byl v rámci ETAPY I vybrán a testován dle ISO 4895 vliv několika plniv a tixotropních přísad na rychlost krystalizačního procesu. Do dalšího testování budou vybrána jen plniva a tixotropní aditiva, u kterých nedošlo do 28. dne od zahájení testování ke krystalizaci vzorku do fáze *b* dle ISO 4895.

Do testování v rámci ETAPY II byly zahrnuty i směsi pryskyřic DGEBA a DGEBF v různých poměrech pro zjištění míry vlivu jejich vzájemného poměru na rychlost krystalizace. Je v praxi ověřeno, že směs DGEBA a DGEBF v určitém poměru účinně retardují proces krystalizace. Avšak v odborné literatuře jsem nedohledala data o ideálním poměru DGEBA a DGEBF pro tento účel. Příčinou zpomalení krystalizace směsi DGEBA a DGEBF je, že jejich molekulové řetězce jsou velmi podobné, ale nikoli identické. Řetězce DGEBA a DGEBF se tudíž nemohou skládat do jedné krystalové struktury, a tak si vzájemně stéricky brání v krystalizaci.

7.3. Postup

Dle normy ISO 4895 – Tekuté epoxidové pryskyřice – Zjištění tendence ke krystalizaci byly připraveny dle receptur v Tabulce 28 vzorky a otestovány stejným postupem jako je uvedeno v odstavci 4.2.1. Receptury vzorků a postup. Byly zde pouze tři odchylky. První je ta, že již nebyla použita nukleační činidla srážený oxid

uhličitá a ethanol, ale jiná zvolená nukleační aditiva, viz odstavec 5.1.1.. A nebo naopak byly vzorky zcela bez nukleačních aditiv, ale naopak s obsahem, látek zpomalujícím nukleační a krystalizační proces, viz odstavec 5.1.2.. Druhou odchylkou je, že testovací období bylo prodlouženo na 120 dní. A třetí odchylkou od ISO 4895 je, že po prvních 7 dnech od zahájení testovány byly vzorky kontrolovány každý týden, tj. vždy jednou po sedmi dnech ráno v 9 hodin. Po 90 dnech od zahájení aplikace jednou za 30 dní vždy ráno v 9 hodin. Jako DGEBA pryskyřice byl zvolen DER 331, jelikož v rámci testování tendence ke krystalizaci v ETAPĚ I dosáhl ze testovaných DGEBA pryskyřic průměrných hodnot a tak je dobrým představitelem tohoto typu pryskyřic. Jako DGEBF pryskyřice byl zvolen DER 354, jelikož jeho tendence krystalizovat byla ze dvou testovaných vzorků v rámci ETAPY I výrazně vyšší a tudíž lépe vyhovuje pro ověřování efektivity očkovacích metod a efektivity zpomalení krystalizace stérickým bráněním molekul pryskyřic DGEBA a DGEBF v jejich směsích.

Největší snahy byly vytvořeny pro ovlivnění krystalizace primárně epoxidové pryskyřice DGEBA (v tomto testu reprezentant DER 331), jelikož tato pryskyřice je vždy používána jako nosná, tzv. hlavní, pryskyřice ve formulacích nátěrových hmot na bázi epoxidových pryskyřic, a tak tato pryskyřice zásadně ovlivňuje finální vlastnosti celého systému.

Číslo vzorku	Receptura vzorku	
	Komponenty	Množství [g]
1	Korund	20
		20
2	Oxid titaničitý, brookit	20
		20
3	Mastek	20
		20
4	Sádrovec	20
		20
5	DER 331, amorfní	1
	DER 354, fáze krystalizace c dle ISO 4895	39
6	DER 331, amorfní	5
	DER 354, fáze krystalizace c dle ISO 4895	35
7	DER 354, amorfní	1
	DER 354, fáze krystalizace c dle ISO 4895	39
8	DER 354, amorfní	5
	DER 354, fáze krystalizace c dle ISO 4895	35
9	DER 331	28
	Epilox P 13-18	12
10	DER 331	28
	Araldite DY-E	12
11	DER 331	28
	4-methyl-1,3-dioxolan-2-on	12
12	DER 331	28
	Aromatické uhlovodíky, C10	12
13	DER 331	28
	Benzylalkohol	12

14	DER 331	28
	Metylisobutylketon	12
15	DER 331	28
	Nízkovroucí nafta, nespecifikovaná	12
16	DER 331	20
	Autosklo	20
17	DER 331	20
	Baryt	20
18	DER 331	20
	Dorsilit 1600	20
19	DER 331	20
	Dorsilit 12100	20
20	DER 331, amorfní	2
	DER 354, amorfní	38
21	DER 331, amorfní	5
	DER 354, amorfní	35
22	DER 331, amorfní	10
	DER 354, amorfní	30
23	DER 331, amorfní	20
	DER 354, amorfní	20
24	DER 331, amorfní	40
25	DER 354, amorfní	40

Tabulka 28. Receptury vzorků pro ověření účinnosti vybraných nukleačních aditiv a látek zpomalujících krystalizační proces.

7.4. Výsledky

Vzorek č.	Den / Vyhodnocení (R = ráno, O = odpoledne)													
	1/R	1/O	2/R	2/O	3/R	3/O	4/R	4/O	5/R	5/O	6/R	6/O	7/R	7/O
1	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
2	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
3	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
4	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
5	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
6	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
7	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	b
8	a	a	a	a	a	a	b	b	b	b	b	b	b	b
9	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
10	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
11	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
12	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
13	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
14	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
15	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a

16	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
17	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
18	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
19	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
20	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
21	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
22	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
23	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
24	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
25	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a

Tabulka 29. Výsledky z 1. až 7. dne analýzy zjištění tendence ke krystalizaci dle ISO 4895

Vzorek č.	Den č.													
	14	21	28	35	42	49	56	61	68	75	82	89	90	120
1	a	a	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b
2	a	a	a	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b
3	a	a	a	a	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b
4	a	a	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b
5	a	a	a	a	a	a	a	b	b	b	b	b	b	b
6	a	a	a	a	a	a	a	b	b	b	b	b	b	b
7	b	b	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c
8	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c	c
9	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b
10	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b
11	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b
12	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	b	b	b
13	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	b	b	b	b
14	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b
15	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b
16	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b
17	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b
18	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b
19	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b
20	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	b	b	b	b
21	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b
22	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
23	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a

24	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	b	b	b	b
25	a	a	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b	b

Tabulka 30. Výsledky z 8. až 120. dne analýzy zjištění tendence ke krystalizaci dle ISO 4895

7.5. Vyhodnocení výsledků ETAPY II

Jako první byla vybrána vhodná potenciálně účinná nukleační činidla a látky teoreticky zpomalující nukleační, resp. krystalizační, proces epoxidových pryskyřic. Poté byly na základě vybraných surovin naformulovány receptury pro zjištění tendence ke krystalizaci dle ISO 4895 – Tekuté epoxidové pryskyřice – Zjištění tendence ke krystalizaci. Celkem bylo vytvořeno 25 receptur. Receptury byly naformulovány tak, aby byla zjištěna tendence ke krystalizaci jak čistých epoxidových pryskyřic DGEBA i DGEBF, tak různých kombinací vybraných nukleačních činidel a látek teoreticky zpomalujících nukleační, resp. krystalizační, proces epoxidových pryskyřic. Postup zkoušky byl pro účely ETAPY II ve třech bodech pozměněn oproti znění normy ISO 4895. Jednalo se o změnu nukleačních činidel (nebo jejich vynechání a nahrazení látkami zpomalujícími krystalizační proces) a změnu frekvence vyhodnocování vzorků. Dále byl oproti ETAPĚ I prodloužen čas zkoušky z 28 dní na 120 dní.

Referenční vzorek pryskyřice DGEBA DER 331 č. 24 se dostal do fáze *b* po 75 dnech a fáze *c* nedosáhl ani za 120 dní. Referenční vzorek DGEBF DER 354 č. 25 se dostal do fáze *b* po 28 dnech a fáze *c* nedosáhl ani za 120 dní.

Z výsledků této analýzy bylo zjištěno, že nejochoťněji krystalizuje vzorek č. 8, který se již po 3 dnech dostal do fáze krystalizace *b* dle ISO 4895. Tento vzorek byl připraven metodou homogenní inokulace a byl vyhodnocen jako jednoznačně nejrychlejší a nejefektivnější způsob akcelerace krystalizace pryskyřice DGEBF. Velkou výhodou tohoto typu iniciace krystalizace je, že výsledná zkrystalizovaná pryskyřice neobsahuje žádné další příměsi, ale pouze čistou zkrystalizovanou pryskyřici DGEBF. Další příměsy pak mohou mít totiž nežádoucí účinky na různé parametry finálních výrobků. Vzorek pak jako první dosáhl fáze krystalizace *c* po 2 týdnech. Vzorek č. 7, který je na stejné bázi jako vzorek č. 8, ale obsahuje nižší koncentraci očkovací látky byl při dosažení fáze krystalizace *b* o tři dny pomalejší a při dosažení fáze *c* o 2 týdny pomalejší než vzorek č. 8 s vyšší koncentrací stejné očkovací látky.

Další dva vzorky č. 5 a 6 připravené metodou heterogenní inokulace urychlily přechod DER 331 do fáze krystalizace *b* o 2 týdny. Fáze krystalizace *c* nebylo u těchto vzorků dosaženo. Homogenní inokulace se ukázala jako účinnější.

Použitá nukleační činidla obsažená ve vzorcích č. 1, 2, 3 a 4 urychlila přechod DER 331 do fáze *b* krystalizace průměrně o 44,75 dne ve srovnání s referenčním vzorkem DER 331 č. 24. Do fáze krystalizace *c* se však žádný ze vzorků č. 1, 2, 3 a 4 nedostal ani po 120 dnech. Je tedy zřejmé, že inokulace homogenní i heterogenní jsou účinnější metody akcelerace krystalizačního procesu nežli přídavky zvolených nukleačních aditiv.

U nízkomolekulárních kapalin byl patrný zajímavý efekt zpomalení krystalizačního procesu u vzorku č. 9, 10, 11, 14 a 15. Ve srovnání s referenčním vzorkem DER 331 č. 24 dosáhly tyto vzorky fáze krystalizace *b* o 3 týdny později nežli referenční vzorek č. 24. Aromatické uhlovodíky s počtem deseti uhlovodíků

v molekule (představitel skupiny aromatických uhlovodíků) a benzylalkohol (představitel skupiny alkoholů) neprokázali retardardční efekt na krystalizační proces. Naopak představitelé skupiny cyklických uhlovodíků, ketonů, solventních naft a reaktivních ředidel prokázali mírný retardační efekt.

Všechna použitá plniva, tzn. vzorky č. 16, 17, 18 a 19, prokázali mírný retardační efekt při vysokém obsahu 50 hmotnostních %. Ve srovnání s referenčním vzorkem DER 331 č. 24 dosáhly tyto vzorky fáze krystalizace *b* o 3 týdny později nežli referenční vzorek č. 24.

Efekt retaradce krystalizace směsí epoxidových pryskyřic na bázi DGEBA a DGEBF se ukázla být účinný od obsahu DGEBF 12,5 hmotnostních %. Ve srovnání s referenčním vzorkem DER 331 č. 24 dosáhl vzorek č. 21 s obsahem 12,5 hmotnostních % DGEBF fáze krystalizace *b* o 3 týdny později nežli referenční vzorek č. 24. U vzorku č. 20 s obsahem DGEBF 5 hmotnostních % bylo dosaženo fáze krystalizace *b* ve stejném čase jako u reference. Vzorky č. 22 a 23 s obsahem DGEBF 25 a 50 hmotnostních % nedosáhli fáze krystalizace *b* ani po 120 dnech.

Jako nejefektivnější způsob zpomalení procesu krystalizace se dle výsledků testů jeví postup použitý při přípravě vzorku č. 22. Jedná se o vzorek směsi DGEBA a DGEBF v poměru 75:25 hmotnostních dílů. Principem zpomalení je stérické bránění retěžců DFEBA a DGEBF ve tvorbě krystalické struktury.

Jako nejrychlejší způsob urychlení krystalizačního procesu se jeví způsob využitý při přípravě vzorku č. 8. Jedná se o homogenní inokulaci typu „microseeds“ aplikovanou na pryskyřici DGEBF. Po 28 dnech od naočkování (a při dodržení postupu jako v ETAPÉ II) je dosaženo fáze krystalizace *c* dle ISO 4895. V rámci ETAPY III bude tento způsob urychlení procesu krystalizace využit pro přípravu všech vzorků na všechny plánované testy. Výhodou je, že výsledkem je čistá zkrystalizovaná pryskyřice DGEBF bez dalších příměsí.

8. REALIZACE A VÝSLEDKY ETAPA III

V rámci ETAPY III byly testovány vybrané mechanické parametry a chemické i tepelné odolnosti vybraných epoxidových systémů s určitou mírou krystalinity. Tekuté vzorky systémů byly vyrobeny dle receptur uvedených v Tabulce 28. Receptury byly zformulovány na základě výsledků ETAPY II. Míra krystalinity byla zajištěna přídávkem cíleně zkrystalizované pryskyřice DGEBF, typ DER 354, do amorfni pryskyřice DGEBA, typ DER 331. Epoxidové báze pak byly vytvrzeny síťovadlem na bázi isoformdiaminu. Vzorky pro testování jednotlivých vlastností nátěrů byly připraveny dle norem nebo stanovených postupů.

8.1. Receptury a příprava vzorků

V rámci ETAPY III byly testovány vzorky přípravné dle receptur uvedených v Tabulce 32. Receptury byly naformulovány tak, aby výsledky provedených zkoušek zachytili míru krystalinity epoxidové pryskyřice od maximální po nulovou krystalinitu a tím umožnili co nejvýstižnější popis vlivu určité míry krystalinity na mechanické, chemické a tepelné parametry finálního zpolymerovaného systému. Mnoho parametrů pevných polymerů je předurčeno stupněm krystalinity. [84,85]

Vzhledem ke skutečnosti, že v rámci ETAPY I ani ETAPY II nebyl nalezen způsob, kterým by bylo možno efektivně v přijatelném časovém úseku zkrystalizovat DGEBA epoxidovou pryskyřici do fáze *c* dle ISO 4895, bylo přistoupeno k variantě, že míra krystalinity bude do systému vnášena pomocí DGEBF epoxidové pryskyřice

zkrytalizované do fáze c. Metodika efektivní akcelerace nukleace a krytalizace epoxidová pryskyřice DGEBF, typ DER 354, byla navržena a úspěšně otestována v rámci ETAPY II a to způsobem homogenní inokulace typu "microseeds". Jako očkovací látka byla použita DER 354 ve fázi krytalizace c, které dosáhla spontánně. DER 354 ve fázi krytalizace c byl tímto postupem připravena v množství 10 kg. Receptura je uvedena v Tabulce 31. Výrobní proces se od postupu uvedeném v odstavci 7.3. lišil pouze v tom, že bylo navýšeno množství vzorku, místo zkumavky byl použit kovový 20 l kýbl a míchání se provádělo pomalu obrátkovým elektrickým míchadlem. 4 dny od vyrobení vzorku při teplotě +18 až + 21°C bylo dosaženo fáze krytalizace c dle ISO 4895.

Receptura	
Komponenty	Množství [kg]
DER 354, amorfni	8,75
DER 354, fáze krytalizace c dle ISO 4895 dosaženo spontánně	1,25

Tabulka 31. Receptura pro přípravu pryskyřice DGEBF, typ DER 354, ve fázi krytalizace c

Vzorek č.	Receptury	
	Komponenty	Množství [g]
1	DER 331 amorfni	180
	DER 354 amorfni	20
	Tvrdidlo na bázi isoforondiaminu	102
2	DER 331 amorfni	160
	DER 354 amorfni	40
	Tvrdidlo na bázi isoforondiaminu	103
3	DER 331 amorfni	140
	DER 354 amorfni	60
	Tvrdidlo na bázi isoforondiaminu	103
4	DER 331 amorfni	120
	DER 354 amorfni	80
	Tvrdidlo na bázi isoforondiaminu	104
5	DER 331 amorfni	100
	DER 354 amorfni	100
	Tvrdidlo na bázi isoforondiaminu	105
6	DER 331 amorfni	80
	DER 354 amorfni	120
	Tvrdidlo na bázi isoforondiaminu	106
7	DER 331 amorfni	180
	DER 354 va fázi krytalizace c	20
	Tvrdidlo na bázi isoforondiaminu	102
8	DER 331 amorfni	160
	DER 354 va fázi krytalizace c	40
	Tvrdidlo na bázi isoforondiaminu	103
9	DER 331 amorfni	140
	DER 354 va fázi krytalizace c	60
	Tvrdidlo na bázi isoforondiaminu	103
10	DER 331 amorfni	120
	DER 354 va fázi krytalizace c	80
	Tvrdidlo na bázi isoforondiaminu	104
11	DER 331 amorfni	100

	DER 354 va fázi krystalizace c	100
	Tvrdidlo na bázi isoforondiaminu	105
12	DER 331 amorfni	80
	DER 354 va fázi krystalizace c	120
	Tvrdidlo na bázi isoforondiaminu	106
13	DER 331 amorfni	200
	Tvrdidlo na bázi isoforondiaminu	101
14	DER 354 va fázi krystalizace c	200
	Tvrdidlo na bázi isoforondiaminu	109
15	DER 354 amorfni	200
	Tvrdidlo na bázi isoforondiaminu	109

Tabulka 32. Receptury pro přípravu vzorků pro testování v rámci ETAPY III

Komponenty byly navažovány na vahách s přesností 0,01 g. Míchání se provádělo pomalu ručně skleněnou tyčinkou po dobu 2 minut vždy po přidání další komponenty.

8.2. Stanovení krystalinity vzorků

8.2.1. Postup

Krystalinita vzorků uvedených v Tabulce 32, které byly dále testovány v rámci ETAPY III, byla zjištěna výpočtem metodou z rozdílu specifických hmotností amorfního, spontánně maximálně zkrystalizovaného vzorku DER 354 a cíleně zrychleně zkrystalizovaného 10 kg vzorku DER 354 ve fázi krystalizace c. U vzorku posledního z uvedených vzorků bylo krystalizační fáze c dle ISO 4895 dosažení homogenní inokulací typu „microseeds“.

Výpočet krystalinity byl proveden dle postupu uvedeném v odstavci 4.3.1.. Výpočtené hodnoty krystalinity jednotlivých vzorků z Tabulky 32 jsou uvedeny v Tabulce 34.

8.2.1. Výsledky

Krystalická fáze vzorku	Specifická hmotnost [kg/l]	Vypočetná krystalinita [%]
DER 354 amorfni	1.1952	-
DER 354 va fázi krystalizace c	1.1960	17
DER 354 maximálně spontánně zkrystalizovaná	1.1999	-

Tabulka 33. Krystalinita pryskyřic pro přípravu vzorků dle Tabulky 34

Číslo vzorku	Vypočetná krystalinita [%]
1	0
2	0
3	
4	0
5	0

6	0
7	1,7
8	3,4
9	5,1
10	6,8
11	8,5
12	10,2
13	0
14	17
15	0

Tabulka 34. Vypočtená krystalinita vzorků z Tabulky 32.

8.3 Stanovení viskozity

8.3.1. Postup

Stanovení viskozity vzorků z Tabulky 32 bylo provedeno na rotačním viskosimetru typ Myr VR 3000 za použití hřídele číslo R3, nastavení rychlosti otáčení 5 otáček/minutu a teplotě vzorku (25 ± 1) °C. Uvedené podmínky měření, resp. typ řídicí a rychlost otáček, jsou vhodné pro měření viskozit kapalin v intervalu 3.000 až 20.000 mPa.s. Měřena byla pouze viskozita směsi epoxidových pryskyřic bez přídavku tvrdidla na bázi isoforondiaminu. Důvodem je zahájení polymerace ihned při smísení tvrdidla s epoxidovou pryskyřicí a nárůstu viskozity v důsledku spojování (síťování) molekul. Tímto dochází k negativnímu ovlivňování výsledků.



Obrázek 47. Viskosimetr Myr VR 3000

8.3.2. Výsledky

Výsledky měření jsou shrnuty v Tabulce 35.

Číslo vzorku	Viskozita při (25 ± 1) °C [mPa.s]
1	11.500
2	10.200
3	9.600
4	8.100
5	7.500
6	6.800
7	13.300
8	13.700
9	14.900
10	15.500
11	16.700
12	18.100
13	12.500
14	Neměřitelné
15	3.900

Tabulka 35. Viskozita vzorků z Tabulky 32.

Hodnoty viskozit uvedené v Tabulce 35 prokazují, že se zvyšujícím se obsahem epoxidové pryskyřice DGEBF ve fázi krystalizace c, dochází k významnému zvýšení viskozity celé směsi DGEBA/DGEBF.

8.4. Aplikovatelnost směsi

8.4.1. Postup

Vzorky z Tabulky 32 byly aplikovány na cetris desku důkladně zapenetrovanou standardní epoxidovou beurozpouštědlovou penetrační hmotou IN-EPOX 2020, výrobce IN-CHEMIE Technology s.r.o. Penetrace byla ponechána vyžrát po dobu dní 7 dní při pokojové teplotě (20 ± 2)°C a relativní vlhkosti vzduchu maximálně 75 %. Aplikováno bylo vždy 35 gramů na jednu zkoušku v pásku širokém 7 cm a dlouhém max. 15 cm (dle spotřeby vzorku v dané tloušťce dle velikosti zubu stěrky). Použity byly dva typy stěrek s hranatým zubem. První typ stěrky měl výšku a šířku zubu 3 mm a výsledná spotřeba vzorku byla ~2,7 kg/m². Druhý typ stěrky měl zub o výšce a šířce 6 mm a výsledná spotřeba vzorku byla ~5,4 kg/m². Specifická hmotnost všech vzorků z Tabulky 32 je 1,1 kg/l.

Hodnocení bylo prováděno dle stupnice, kde nejlepšího rozlivu a estetiky je dosaženo stupněm 10 a nehoršího stupněm 0 [44]. Způsob vyhodnocování je uveden v Tabulce 36.



Obrázek 48. Stěrka o velikosti zubu 3 mm (levá strana) a 6 mm (horní strana)



Obrázek 49. Cementotřísková deska zapenetrovaná IN-EPOX 2020 s aplikovanými vzorky testů aplikovatelnosti

8.4.2. Výsledky

Hodnocení	Popis	Hodnocení	Popis
1	Tahy po stěrce se neslily + estetické defekty na povrchu.	6	Cca na 25% vzorku mírně viditelné tahy po stěrce + mírné estetické defekty na povrchu.

2	Viditelné tahy po stěrce + esetické defekty na povrchu.	7	Pod úhlem 45° lokálně viditelné tahy po stěrce + velmi jemné nebo žádné esetické defekty na povrchu.
3	Cca na 75% vzorku mírně viditelné tahy po stěrce + mírné esetické defekty na povrchu.	8	Pod úhlem 45° lokálně lehce viditelné tahy po stěrce + velmi jemné nebo žádné esetické defekty na povrchu.
4	Cca na 50% vzorku mírně viditelné tahy po stěrce + mírné esetické defekty na povrchu.	9	Nejsou vidět žádné tahy stěrkou + velmi jemné nebo žádné esetické defekty na povrchu.
5	25 až 50% vzorku mírně viditelné tahy po stěrce + mírné esetické defekty na povrchu.	10	Nejsou vidět žádné tahy stěrkou. Povrch bez defektů.

Tabulka 36. Vyhodnocení aplikovatelnosti vzorků z Tabulky 32 [44].

Číslo vzorku	Stěrka o výšce a šířce zubu 3 mm		Stěrka o výšce a šířce zubu 6 mm	
	Aplikovatelnost (rozliv, estetika)	Slovní hodnocení	Aplikovatelnost (rozliv, estetika)	Slovní hodnocení
1	8	Pod úhlem 45° lokálně lehce viditelné tahy po stěrce.	10	Nejsou vidět žádné tahy stěrkou. Povrch bez defektů.
2	8	Pod úhlem 45° lokálně lehce viditelné tahy po stěrce.	10	Nejsou vidět žádné tahy stěrkou. Povrch bez defektů.
3	8	Pod úhlem 45° lokálně lehce viditelné tahy po stěrce.	10	Nejsou vidět žádné tahy stěrkou. Povrch bez defektů.
4	8	Pod úhlem 45° lokálně lehce viditelné tahy po stěrce. Na povrchu velmi jemná matná mapa.	10	Nejsou vidět žádné tahy stěrkou. Povrch bez defektů.
5	8	Pod úhlem 45° lokálně lehce viditelné tahy po stěrce. Na povrchu velmi jemná matná mapa.	10	Nejsou vidět žádné tahy stěrkou. Povrch bez defektů.
6	8	Pod úhlem 45° lokálně lehce viditelné tahy po stěrce. Na povrchu velmi jemná matná mapa.	10	Nejsou vidět žádné tahy stěrkou. Povrch bez defektů.
7	8	Pod úhlem 45° lokálně lehce viditelné tahy po stěrce. Na povrchu velmi jemná matná mapa.	9	Nejsou vidět žádné tahy stěrkou. Na povrchu velmi jemná matná mapa.
8	8	Pod úhlem 45° lokálně lehce viditelné tahy po stěrce. Na povrchu velmi jemná matná mapa.	9	Nejsou vidět žádné tahy stěrkou. Na povrchu velmi jemná matná mapa.

9	8	Pod úhlem 45° lokálně lehce viditelné tahy po stěrce. Na povrchu velmi jemná matná mapa.	9	Nejsou vidět žádné tahy stěrkou. Na povrchu velmi jemná matná mapa.
10	7	Pod úhlem 45° lokálně viditelné tahy po stěrce. Na povrchu velmi jemná matná mapa.	7	Pod úhlem 45° lokálně lehce viditelné tahy po stěrce. Na povrchu velmi jemná matná mapa.
11	6	Cca na 20% vzorku mírně viditelné tahy po stěrce, esetické defekty ve formě jemné matné mapy na povrchu	7	Pod úhlem 45° lokálně lehce viditelné tahy po stěrce. Na povrchu velmi jemná matná mapa.
12	4	Cca na 50% vzorku mírně viditelné tahy po stěrce, esetické defekty ve formě jemné matné mapy na povrchu	6	Cca na 20% vzorku mírně viditelné tahy po stěrce, esetické defekty ve formě jemné matné mapy na povrchu
13	8	Pod úhlem 45° lokálně viditelné tahy po stěrce.	10	Nejsou vidět žádné tahy stěrkou. Povrch bez defektů.
14	2	Viditelné tahy po stěrce, na povrchu mírná matná mapa.	4	Cca na 50% vzorku mírně viditelné tahy po stěrce, esetické defekty ve formě jemné matné mapy na povrchu
15	10	Nejsou vidět žádné tahy stěrkou. Povrch bez defektů.	10	Nejsou vidět žádné tahy stěrkou. Povrch bez defektů.

Tabulka 37. Vyhodnocení aplikovatelnosti vzorků z Tabulky 32

Z vyhodnocení aplikovatelnosti vzorků uvedeném v Tabulce 37 je zřejmé, že se zvyšující se obsahem epoxidové pryskyřice DGEFBF ve fázi krystalizace *c*, dochází postupně ke zhoršení aplikovatelnost vzorku. Tato skutečnost koresponduje s výsledky stanovení viskosity rotačním viskosimetrem. Se stoupajícím obsahem semikrystalické DFEBF ve směsi DGEBA/DGEFBF stoupá významně viskozita celé směsi.

8.5. Analýza doby zpracovatelnosti

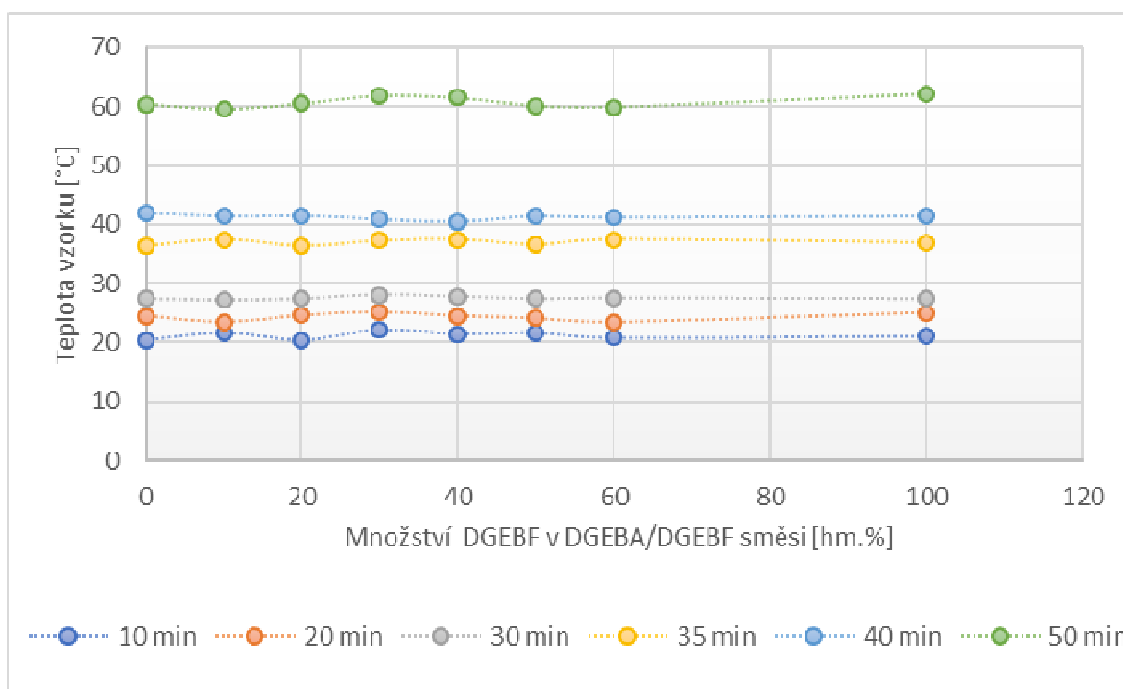
8.5.1. Postup

Byly připraveny všechny vzorky z Tabulky 32. Teplota okolí i vzorku musí být $+20 \pm 2$ °C, aby nedocházelo k ovlivnění testu. [45] Ihned po zamísení poslední složky po dobu 2 minut bylo do do standardizovaného polyethylenového tenkostěnného kelímku o objemu 250 ml odváženo 150 g vzorku a do vzorku byla ponořena sonda elektronického teploměru. Teplota vzorku byla odečítána v 5 minutových intervalech. Navýšení teploty z výchozí teploty vzorku $+20$ °C na teplotu vzorku $+40$ °C je označeno jako moment ukončení doby zpracovatelnosti. [45]

8.5.2. Výsledky

Číslo vzorku	Teplota po 10 min[°C]	Teplota po 20 min[°C]	Teplota po 30 min[°C]	Teplota po 35 min[°C]	Teplota po 40 min[°C]	Teplota po 50 min[°C]
1	21,2	24,5	27,7	37,4	41,0	60,1
2	20,5	24,3	27,6	37,5	40,8	62,2
3	22,1	25,1	28,0	37,1	39,5	59,2
4	21,3	24,2	27,4	36,5	40,7	61,3
5	20,6	24,5	27,5	37,3	41,3	60,8
6	21,5	24,4	27,7	36,5	42,0	61,5
7	21,7	23,5	27,3	37,5	41,5	59,5
8	20,5	24,6	27,5	36,5	41,6	60,5
9	22,2	25,1	28,1	37,3	40,9	61,9
10	21,5	24,5	27,8	37,5	40,5	61,5
11	21,7	24,1	27,5	36,7	41,5	60,1
12	20,8	23,5	27,6	37,5	41,2	59,9
13	20,5	24,5	27,5	36,5	42,1	60,4
14	21,1	25,0	27,5	37,0	41,5	62,2
15	20,5	24,7	27,9	36,9	40,5	61,8

Tabulka 38. Vyhodnocení doby zpracovatelnosti vzorků z Tabulky 32



Graf 4. Závislost zvyšování teploty vzorků z Tabulky 32 v důsledku exotermické reakce na obsahu DGEBA/DGEBF. Uvedené časy jsou měřeny od ukočení zamísení poslední složky směsi dle receptury a postupu.

Z výsledků testů uvedených v Tabulce 38 graficky a znázorněných v Grafu 4 lze odvodit, že míra krystalinita vnesená do směsi DGEBA/DGEBF pomocí pryskyřice DGEBF o krystalinitě 17%, nemá na dobu zpracovatelnost významný vliv. Epoxidové funkční skupiny zůstávají pro chemickou reakci stejně dostupné u amorfních i semikrystalických směsí epoxidových pryskyřic.

8.6. Stanovení tvrdosti

8.6.1. Postup

Pro zjištění tvrdosti byly dle receptur uvedených v Tabulce 32 vyrobeny tekuté vzorky, které byly následně odlity do Petriho misek v tloušťce vzorky (10 ± 2) mm. Vzorky byly vyrobeny v této vysoké tloušťce z toho důvodu, aby nedocházelo k propíchnutí tenké vrstvy vzorku hrotem tvrdoměru a tím k falešnému zvýšení tvrdosti v důsledku měření tvrdosti podkladu. Délka plně vysunutého hrotu je cca 3 mm. Vzorky byly ponechány vyžrát po dobu 7 dní při teplotě (20 ± 3) °C. Poté byla analogovým tvrdoměrem typu TQC, model LD055 změřena tvrdost jednotlivých vzorků.



Obrázek 50. Zařízení pro měření tvrdosti Shore D

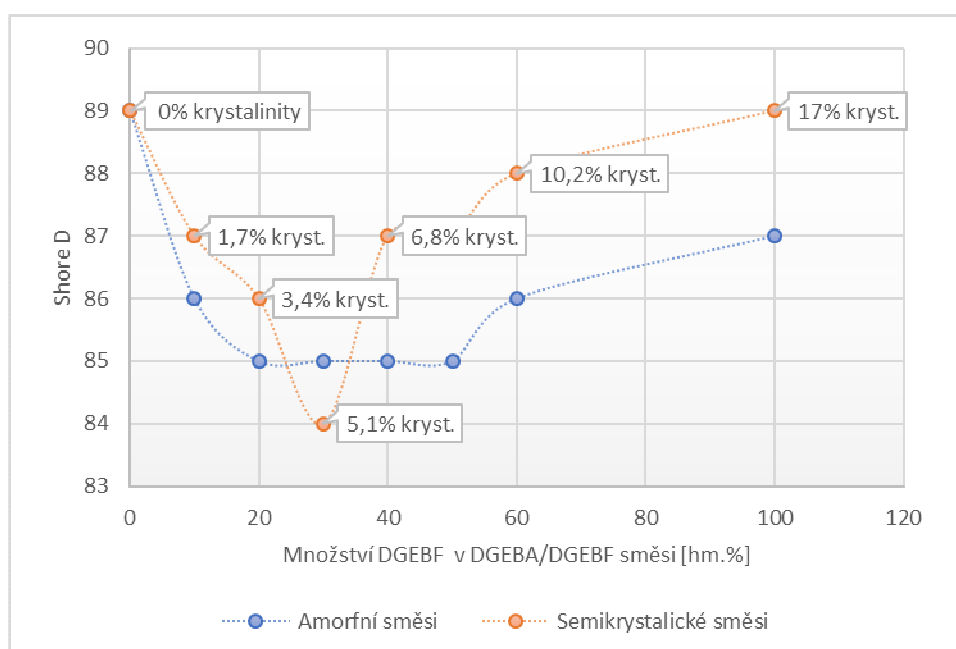
8.6.2. Výsledky

Zjištění hodnoty tvrdosti Shore D vzorků z Tabulky 32 vytvrzených po dobu 7 dní při teplotě (20 ± 3) °C jsou uvedeny v Tabulce 39.

Číslo vzorku	Shore D	Obsah DGEBF [hm.%]	Krystalinita [%]
1	86	10	0
2	85	20	0
3	85	30	0
4	85	40	0

5	85	50	0
6	86	60	0
7	87	10	1,7
8	86	20	3,4
9	84	30	5,1
10	87	40	6,8
11	87	50	8,5
12	88	60	10,2
13	89	0	0
14	89	100	17
15	87	100	0

Tabulka 39. Hodnoty tvrdosti Shore D vzorků z Tabulky 32, 7 dní o aplikaci při teplotě $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$.



Graf 5. Závislost tvrdosti Shore D na krystalinitě pryskyřice DGEBF v různých směsích pryskyřic DGEBA/DGEBF. Porováno na směsích o stejném poměru DGEBA/DGEBF, ale nulové krystalinitě. Červená křivka – semikrystalické směsi, modrá křivka – obsah krystalinity vnesené DGEBF, modrá křivka – amorfní směsi.

Krystalinita vzorků z Tabulky 32 byla zjištěna v odstavci 8.2. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 34.

V amorfních směsích DGEBA/DGEBF je možno pozorovat snížení tvrdosti Shore D ve směsích s obsahem DGEBF v intervalu 10 – 50 hm.%. U krystalických směsích DGEBA/DGEBF je zřetelný významný pokles tvrdosti Shore D kolem 5 % krystalinity o 1 stupeň Shore D pod hodnoty amorfních směsích. Obecně lze říci, že tvrdost Shore D je u semikrystalických směsích vyšší.

8.7. Odolnost proti úderu

8.7.1. Postup

Principem metody je zařezování vrstvy nátěru úderem padajícího závaží. Hmotnost závaží i výška, ze které závaží padá na vzorek je definována. Použito bylo zařízení TQC SP 1890. Hlava závaží, tj. plocha, kterou závaží dopadá na vzorek, má polokulový tvar. Zvolen byl úderník typu 15,9 mm a byl pouštěn na vzorek se dvou výšek. V první polovině testování z výšky 40 cm, a v druhé polovině testování z výšky 70 cm. Každý vzorek byl tedy otestován úderem závaží, které bylo spuštěno ze 40 cm i z 70 cm.

Tekuté vzorky připravené dle recepturu v Tabulce 32 byly aplikovány v tloušťce 1 mm, která odpovídá spotřebě 1 kg/m², na 3 cm silnou vibrovanou betonovou desku se zbytkovou vlhkostí do 4 hm.%. Vzorky byly aplikovány štětcem a po aplikaci ponechány vyzrát při teplotě (20 ± 3)°C po dobu 7 dní.

Po úderu závaží, tzv. úderníku, do vzorku se vyhodnocuje praskání nebo odlupování vzorku od podkladu v důsledku deformace vyvolané padajícím závažím.



Obrázek 51. Zařízení pro zjištění odolnosti v rázu TQC SP 1890.



Obrázek 51. Provedený test odolnosti v rázu spuštěním úderníku z 40 cm na vzorek č. 4 z Tabulky 32.

8.7.2. Výsledky

Vzorek č.	Výsledky odolnosti v rázu			
	Obsah DGEBA/DGEBF v směsi [hm. %]	Krystalinita [%]	Výška 40 cm	Výška 70 cm
1	10	0	Bez defektu	Bez defektu
2	20	0	Bez defektu	3 defekty (prasklina)
3	30	0	Bez defektu	4 defekty (prasklina)
4	40	0	Bez defektu	Bez defektu
5	50	0	Bez defektu	Bez defektu
6	60	0	Bez defektu	Bez defektu
7	10	1,7	Bez defektu	Bez defektu
8	20	3,4	Bez defektu	2 defekty (prasklina)
9	30	5,1	Bez defektu	4 defekty (prasklina)
10	40	6,8	Bez defektu	Bez defektu
11	50	8,5	Bez defektu	Bez defektu
12	60	10,2	Bez defektu	Bez defektu
13	0	0	Bez defektu	Bez defektu
14	100	17	Bez defektu	Bez defektu
15	100	0	Bez defektu	Bez defektu

Tabulka 40. Vyhodnocení odolnosti v rázu vzorků z Tabulky 32, 7 dní o aplikaci při teplotě $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$.

Z výsledků testů uvedených v Tabulce 40 je patrné, že míra krystalinity směsi DGEBA/DGEBF nemá na odolnost v rázu významný vliv. Ze zjištěných dat však

vyplývá jiná zajímavá skutečnost. U armofních i semikrystalických směsí DGEBA/DGEBF je zřejmá horší rázová odolnost vzorků s obsahem DGEBF v intervalu 20 – 30 hmotnostní %.

8.8. Odolnost proti obrusu

8.8.1. Postup

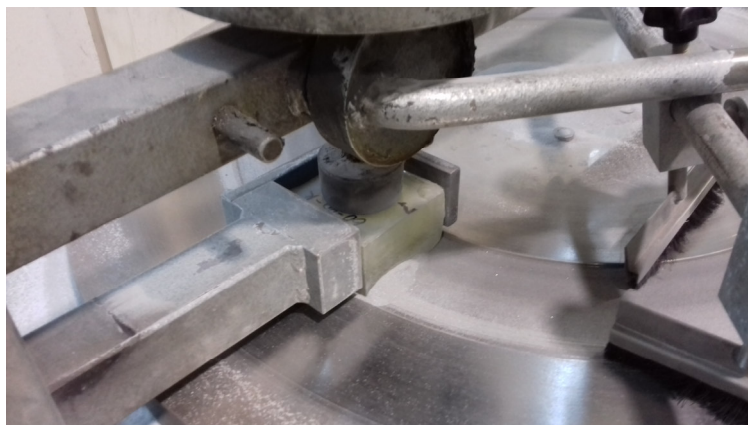
Principem zkoušky je, že krychlové vzorky o rozmětu $(71 \pm 1,5)$ mm se umístí do zařízení pro měření odolnosti proti obrusu metodou Böhme. Na brusnou dráhu se umístí brusivo, brusný kotouč se otáčí a vzorky jsou vystavené obrusu po daný počet cyklů. Jako brusný materiál se používá umělý korund. Brusný kotouč musí mít průměr přibližně 750 mm, musí být plochý a musí být umístěn vodorovně. Jeho rychlost musí být (30 ± 1) otáček/minutu. Dále je brusný kotouč opatřen otáčkoměrem a vypínačem, který vždy po 22 cyklech zkoušku zastaví. Brusná dráha je prstenová s vnitřním průměrem 120 mm a vnějším průměrem 320 mm. [40]

Před zkouškou a po každých čtyřech cyklech se vzorek zváží s přesností na 0,1 g. Na brusnou dráhu se vysype 20 g brusného materiálu. Vzorek se upne a zatíží (294 ± 3) N. Brusivo by mělo být po celou dobu zkoušky rovnoměrně rozmístěno po brusné dráze. Vzorek se zkouší v 16 cyklech po 22 otáčkách. [40] Po každém cyklu se vzorek očistí, otočí o 90° a na brusnou plochu se vsype nové brusivo.

Výpočet ztráty obrusem po 16 cyklech se stanoví jako zmenšení objemu zkušebního vzorku ΔV podle vztahu

$$\Delta V = \frac{\Delta m}{\rho_R}$$

kde ΔV je zmenšení objemu po 16 cyklech v mm^3 , Δm je ztráta hmotnosti po 16 cyklech v gramech, a ρ_R je hustota vzorku.

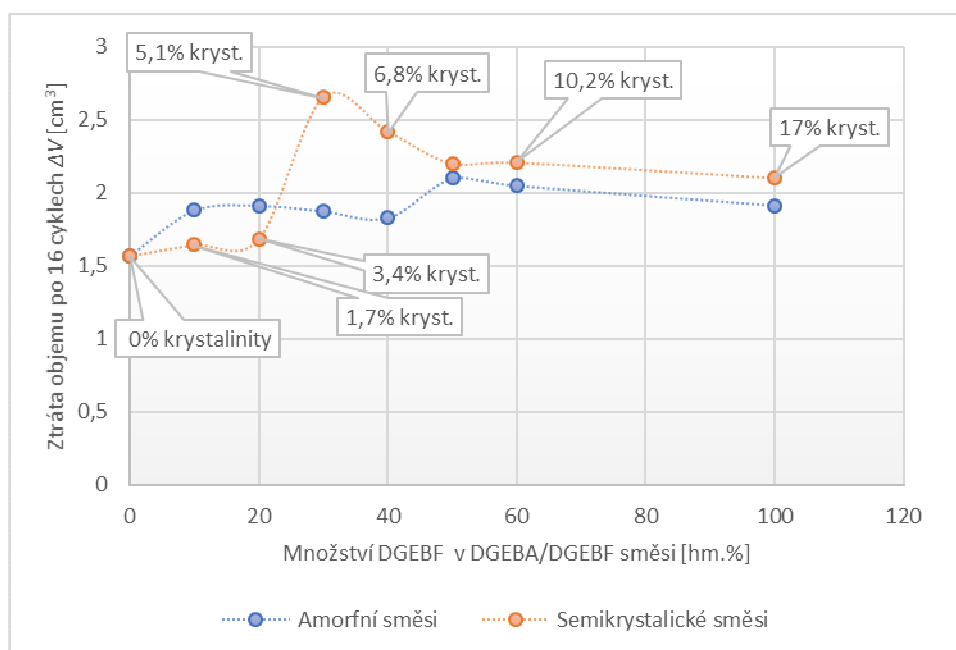


Obrázek 53. Probíhající test odolnosti v obrusu dle Böhme.

8.8.2. Výsledky

Vzorek č.	Výsledky odolnosti v obrusu dle Böhma				
	Obsah DGEBF v DGEBA/DGEBF směsi [hm. %]	Krystalinita [%]	Specifická hmotnost ρ [g/cm ³]	Ztráta hmotnosti po 16 cyklech Δm [g]	Ztráta objemu po 16 cyklech ΔV [cm ³]
1	10	0	1,102	2,07	1,878403
2	20	0	1,104	2,11	1,911232
3	30	0	1,116	2,09	1,87276
4	40	0	1,117	2,04	1,826321
5	50	0	1,119	2,35	2,100089
6	60	0	1,122	2,30	2,049911
7	10	1,7	1,127	1,85	1,641526
8	20	3,4	1,129	1,90	1,682905
9	30	5,1	1,131	3,00	2,652520
10	40	6,8	1,141	2,76	2,418931
11	50	8,5	1,147	2,52	2,197036
12	60	10,2	1,155	2,57	2,205108
13	0	0	1,098	1,72	1,566485
14	100	17	1,176	3,01	2,559524
15	100	0	1,103	2,11	1,912965

Tabulka 41. Výsledky odolnosti v obrusu dle Böhma vzorků z Tabulky 32.



Graf 6. Závislost odolnosti v obrusu dle Böhma na krystalinitě pryskyřice DGEBF v různých směsích pryskyřic DGEBA/DGEBF.

Ze závislostí v Grafu 6 je zřejmé, že tvrdidlem na bázi isoforondiaminu vytvrzený polymerní systém obsahující jako epoxidovou pryskyřici pouze DGEBF ve fázi krystalizace c dle ISO 4895 vykazuje nižší odolnost v obrusu než tentýž systém

obsahující pouze amorfní DGEBF epoxidovou pryskyřici. Při obsahu DGEBF ve směsi DGEBA/DGEBF 10 – 20 hm.% je naopak z Grafu 6 viditelné, že krystalické verze těchto směsí mají lepší odolnost v obrusu nežli amorfní. Tento trend se změní při obsahu 30 hm.% DGEBF ve směsi DGEBA/DGEBF. Tomuto obsahu semikrystalické DGEBF odpovídá ~5% krystalinita a dochází ke skokovému zhoršení odolnosti v obrusu. S tímto údajem koresponduje výsledek tvrdosti Shore D, jelikož bylo zjištěné, že u krystalických směsí DGEBA/DGEBF je zřetelný významný pokles tvrdosti Shore D kolem 5 % krystalinity. Z výsledků tvrdosti Shore D a odolnosti v obrusu vyplývá, že při krystalinitě směsí epoxidových pryskyřic DGEBA/DGEBF (DGEBA amorfní, DGEBF semikrystalická) kolem 5% dochází ke zhoršení mechanických parametrů.

Při dalším nárůstu krystalinity dochází ke zlepšování odolnosti v obrusu až na stejnou úroveň jako mají ekvivalentní amorfní směsi DGEBA/DGEBF. K rozdílu hodnot amorfních a semikrystalických směsí pak dochází, jak již bylo uvedeno, až při obsahu 100% DGEBF na straně epoxidových pryskyřic ve směsi.

8.9. Odtrhová zkouška přilnavosti

8.9.1. Postup

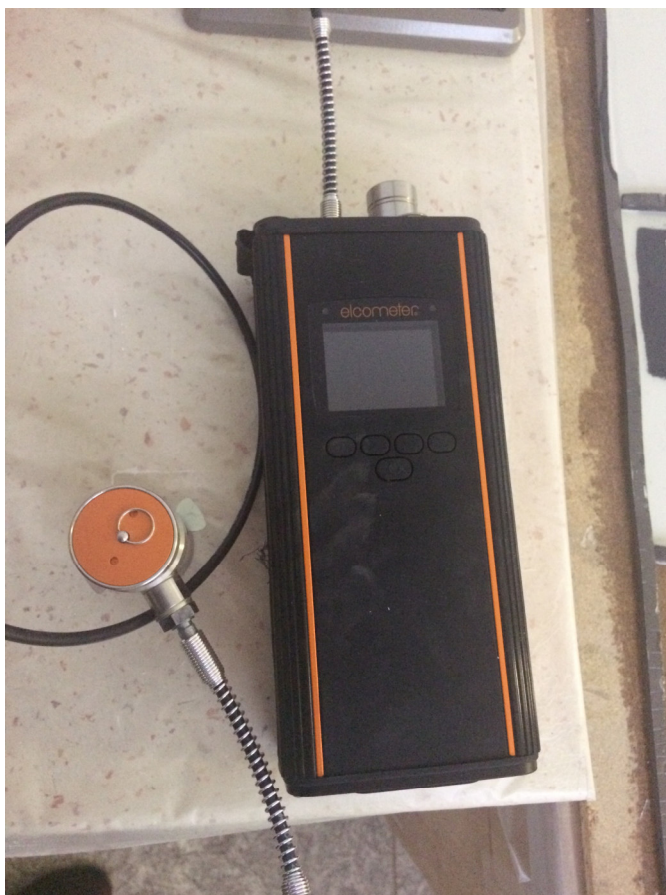
Dle Tabulky 32 byly vyrobeny vzorky, které byly naaplikovány na vibrované betonové desky o tloušťce cca 3 cm a rozměrech 30 x 30 cm a na kovové destičky o tloušťce cca 6 mm a rozměrech 20 x 15 cm. Betonový i kovový podklad byl před aplikací přebroušen smirkovým papírem a zameten čistým smetáčkem. Vzorky byly aplikovány štětcem ve spotřebě 1 kg/m², tzn. tloušťce vrstvy ~1 mm, a ponechány vyzrát při teplotě (20 ± 3) °C po dobu 28 dní.

Vykružovadlem, které je součástí vybavení odtrhoměru Elcometer 510, bylo vykrouženo kolečko celou vrstvou nátěru až na podklad. Povrch nátěru v místě kolečka byl zdrsňen smirkovým papírem a odmaštěn acetonem. Na povrch čisté a odmaštěné odtrhové panenky o průměru 2 cm bylo nanášeno speciální lepidlo, které je součástí vybavení odtrhoměru Elcometer 510. Panenka s nanášeným lepidlem byla přiložena přímo na místo vykrouženého kolečka, které svým průměrem odpovídá průměru odtrhové panenky. Panenka byla přitlačena silou na podklad a přetoky lepidla byly okamžitě odstraněny suchým čistým hadříkem. Vzorky byly ponechány vyzrát po dobu 7 dní při teplotě (20 ± 3) °C.

Po 7 dnech byla panenka upevněna do automatického odtrhoměru Elcometer 510 a postupně vkládaným napětím rychlostí 1,00 MPa/s byla od podkladu odtržena. V momentu poruchy adheze přístroj zaznamenal hodnotu vloženého napětí.

Při hodnocení adheze je třeba brát v potaz i typ poruchy adheze. Pokud dojde k poruše adheze na rozhraní lepidlo/panenka nebo lepidlo/nátěr, pak je třeba zkoušku opakovat případně připravit znovu zkušební vzorky. Pokud dojde k poruše na rozhraní nátěr/podklad, pak je na úvaze hodnotitele, zda je údaj správný. Např. Při adhezi na kov je porucha na rozhraní nátěr/podklad brána jako dobrý výsledek, avšak při adhezi na beton je zde při poruše nátěr/podklad vždy riziko, že byl vzorek špatně připraven. A je tedy lépe zkoušku s takovým výsledkem zopakovat. V případě hodnocení adheze na beton je vždy nejlepším výsledkem porucha podkladu.

Významný faktor při hodnocení adheze nátěru na beton je, že by koheze podkladu nátěru měla být vyšší nebo rovna adhezi nátěru.



Obrázek 54. Odtrhoměr Elcometer 510.



Obrázek 55. Odtrhová panenka o průměru 20 mm.



Obrázek 56. Vykrúžovadlem vykroužený vzorek vytvrzeného epoxidové nátěru na vibrované betonové desce



Obrázek 57. Provedené odtrhové zkoušky epoxidových nátěrových systémů na kovové destičce o tloušťce 6 mm

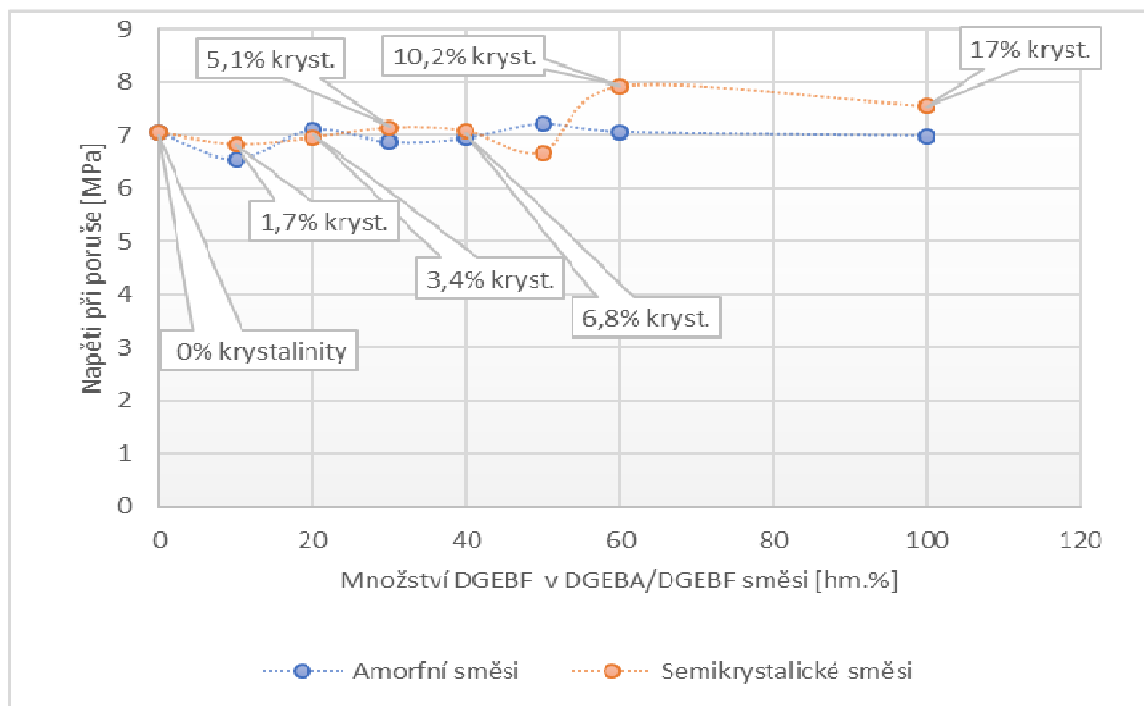
8.9.2. Výsledky

Vzorek č.	Výsledky odtrhové zkoušky přilnavosti					
	Obsah DGEBA/DGEBF v směsi [hm. %]	Krystalinita [%]	Podklad beton, napětí při poruše [MPa]	Typ poruchy	Podklad kov, napětí při poruše [MPa]	Typ poruchy
1	10	0	6,55	Porucha podkladu	3,02	Porucha na rozhraní nátěr/kov
2	20	0	7,11	Porucha podkladu	2,97	Porucha na rozhraní nátěr/kov
3	30	0	6,88	Porucha podkladu	3,10	Porucha na rozhraní nátěr/kov
4	40	0	6,95	Porucha podkladu	2,86	Porucha na rozhraní nátěr/kov
5	50	0	7,23	Porucha podkladu	2,94	Porucha na rozhraní nátěr/kov
6	60	0	7,07	Porucha podkladu	3,05	Porucha na rozhraní nátěr/kov
7	10	1,7	6,84	Porucha podkladu	2,85	Porucha na rozhraní nátěr/kov
8	20	3,4	6,96	Porucha podkladu	2,93	Porucha na rozhraní nátěr/kov
9	30	5,1	7,15	Porucha podkladu	3,01	Porucha na rozhraní nátěr/kov
10	40	6,8	7,09	Porucha podkladu	2,99	Porucha na rozhraní nátěr/kov
11	50	8,5	6,68	Porucha podkladu	2,78	Porucha na rozhraní nátěr/kov
12	60	10,2	8,12	Porucha podkladu	2,86	Porucha na rozhraní nátěr/kov
13	0	0	7,06	Porucha podkladu	3,11	Porucha na rozhraní nátěr/kov
14	100	17	7,56	Porucha podkladu	3,24	Porucha na rozhraní nátěr/kov
15	100	0	6,99	Porucha podkladu	3,12	Porucha na rozhraní nátěr/kov

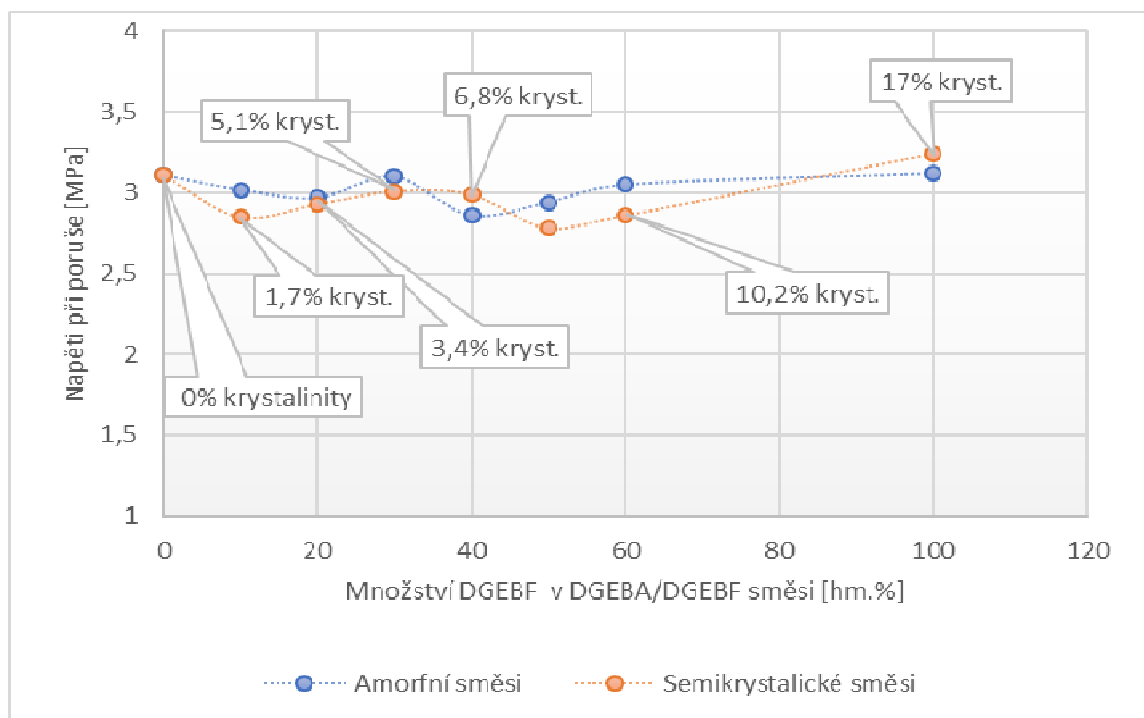
Tabulka 42. Výsledky odtrhové zkoušky přilnavosti z Tabulky 32.

Z Grafu 7 je možno vyčíst, že do 10 % krystalinity semikrystalických směsí nelze pozorovat významné rozdíly v adhezi vzorků z Tabulky 32 na betonový podklad. Od 10 % krystalinity je možno u semikrystalických směsí nalézt mírný trend zvýšení adheze o 0,5 – 1 MPa.

V Grafu 8 nelze pozorovat významné rozdíly v adhezi vzorků z Tabulky 32 na kovový podklad.



Graf 7. Výsledky odtrhové zkoušky přilnavosti nátěru na beton. Závislost napětí při poruše na krystalinitě pryskyřice DGEBA/DGEBF v různých směsích pryskyřic DGEBA/DGEBF.



Graf 8. Výsledky odtrhové zkoušky přilnavosti nátěru na kov. Závislost napětí při poruše na krystalinitě pryskyřice DGEBA/DGEBF v různých směsích pryskyřic DGEBA/DGEBF.

8.10. UV odolnost

8.10.1. Postup

Z Tabulky 32 bylo vybráno 5 vzorků pro otestování UV odolnosti. Jednalo se o vzorky č. 5, 11, 13, 14 a 15. Vzorky byly vybrány tak, aby byly reprezentovány vzorky s obsahem pouze jednotlivých amorfních a semikrystalických DGEBA a DGEBF, a poté dva vzorky obsahující amorfní DGEBA a amorfní nebo semikrystalickou DGEBF v poměru 1:1.

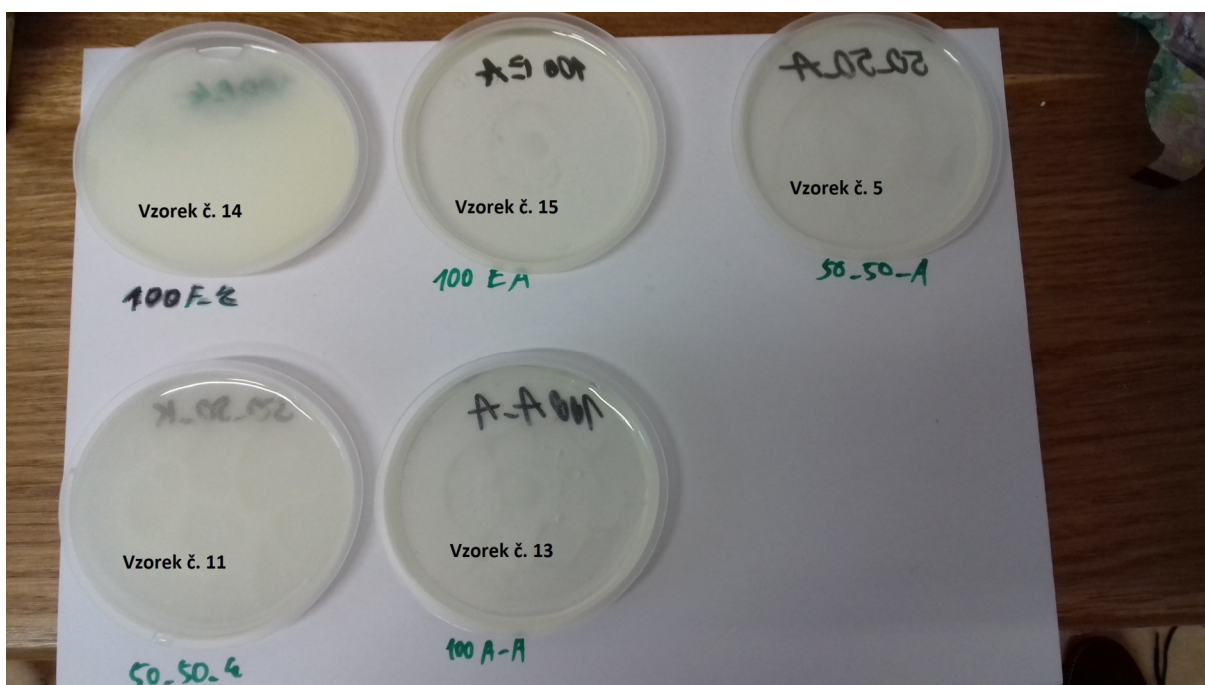
Dle receptur uvedených v Tabulce 32 byly připraveny tekuté vzorky. Ty byly aplikovány do Petriho misek. Vzorky byly ponechány vyžrát po dobu 7 dní při teplotě $(20 \pm 3) ^\circ\text{C}$. Poté byly vzorky vyfoceny a umístěny do UV komory. Po 100 hodinách v UV komoře byla u vzorků vyhodnocena UV stabilita vzájemným porovnáním.

8.10.2. Výsledky

Jako testovací zařízení byla použita UV komora výrobce Erichsen, typ D2 – 465 o výkonu 1500 Wattů. Vzorky byly exponovány radiací úrovně 7 z rozpětí 0 až 10. Vzorky byly testovány bez dalšího zatížení vlhkem, solemi, apod..

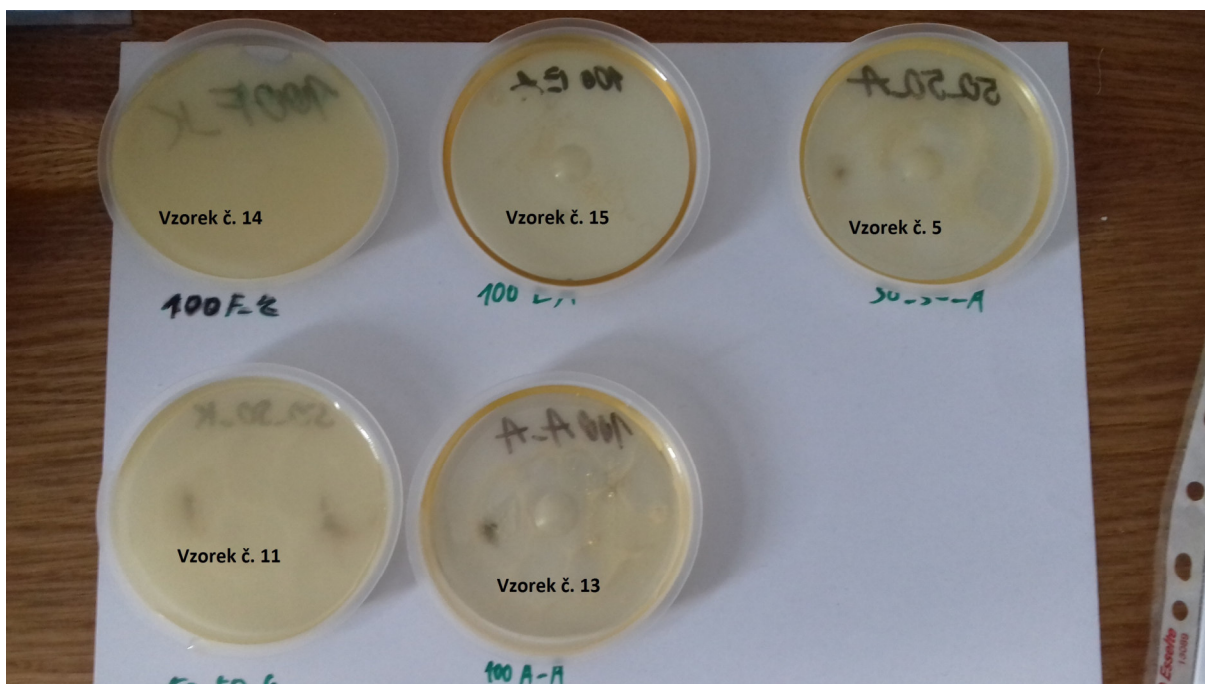


Obrázek 58. Solarbox výrobce Erichsen, typ D2 – 465.



Obrázek 59. Vytvrzené vzorky pro testování UV odolnosti.

Z výsledků provedených testů UV stability vyplývá, že semikrystalické vzorky mají lepší UV stabilitu, nežli vzorky zcela amorfní. Nejhorší UV stabilitu vykazuje vzorek č. 15, který obsahuje pouze amorfni DGEBF. Porovnatelnou UV stabilitu vykazují vzorky č. 5 a 13, které jsou oba amorfni. Vzorek č. 13 obsahuje pouze amorfni DGEBA a vzorek č. 5 obsahuje amorfni DGEBA a DGEBF v poměru 1:1. O poznání lepší UV stability bylo dosaženo u vzorků č. 11 a 14. Oba vzorky jsou semikrystalické. Vzorek č. 11 obsahuje amorfni DGEBA a semikrystalickou DGEBF ve fázi krystalizace c dle ISO 4895 v poměru 1:1. Vzorek č. 14 obsahuje jen DGEBF ve fázi krystalizace c.



Obrázek 60. Vzorky po 100 h v Solarbox výrobce Erichsen, typ D2 – 465.

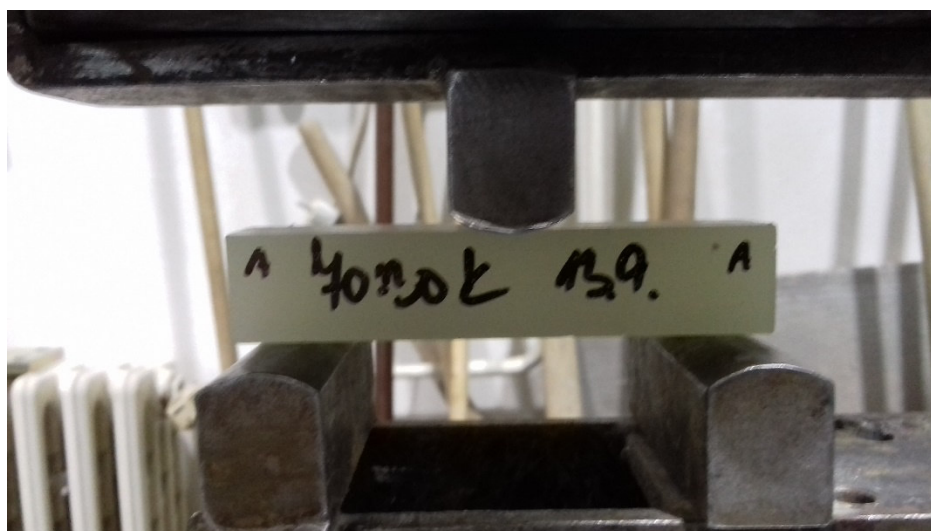
8.11. Stanovení pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku

8.11.1. Postup

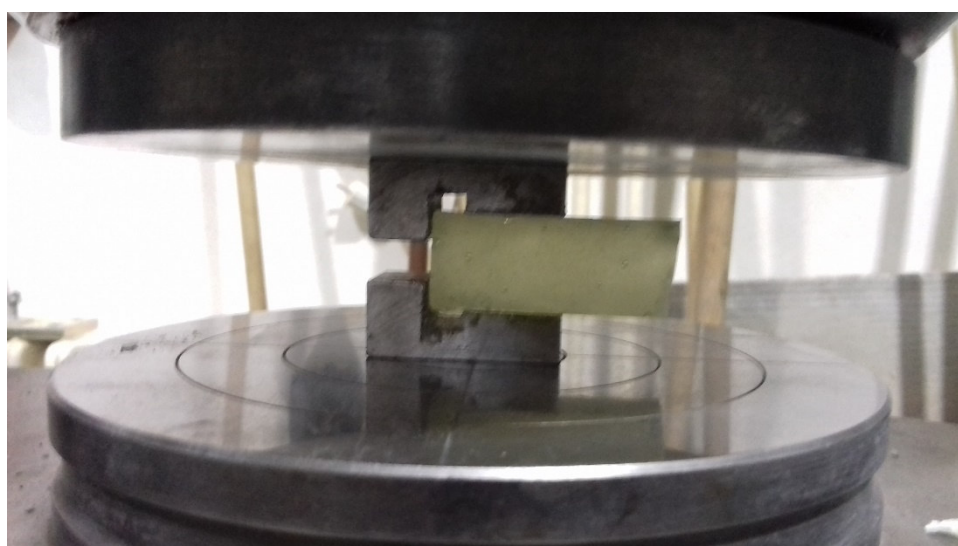
Dle receptur v Tabulce 32 byly vyrobeny tekuté vzorky a z nich připraveny trámečky o rozměrech 20 x 20 x 100 mm. Tyto trámečky byly ponechány vyžrát pod dobu 28 dní při teplotě $(20 \pm 3) ^\circ\text{C}$.

Jako první byly trámečky použity pro zjištění hodnoty pevnosti v tahu za ohybu. Tato hodnota se vypočítává z maximálního vloženého napětí v momentu poruchy ve středu trámečku. Vzorky jsou v měřícím zařízení umístěny tak, jak je možno vidět na Obrázku 61. Vzdálenost dvou opor je 80 mm.

Dvě části zlomeného trámečky jsou potom dále použity pro měření pevnosti v tlaku. Tato hodnota je vypočítávána z maximálního vloženého napětí v poruchy v případě, že je napětí rovnoměrně distribuováno v celém vzorku. Zatežovaná plocha vzorku při měření pevnosti v tlaku je 400 mm^2 , ocelové čelisty 20 x 20 mm. Viz. Obrázek 40.



Obrázek 61. Upnutí trámečku v měřícím zařízení před zahájením testu pro zjištění pevnosti v tahu za ohybu.

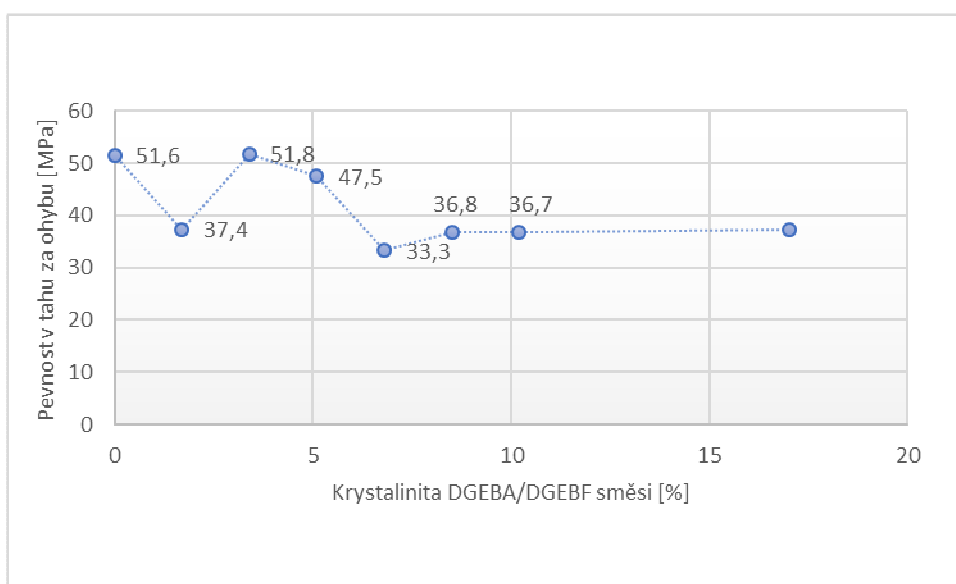


Obrázek 62. Upnutí trámečku v měřícím zařízení před zahájením testu pro zjištění pevnosti v tlaku.

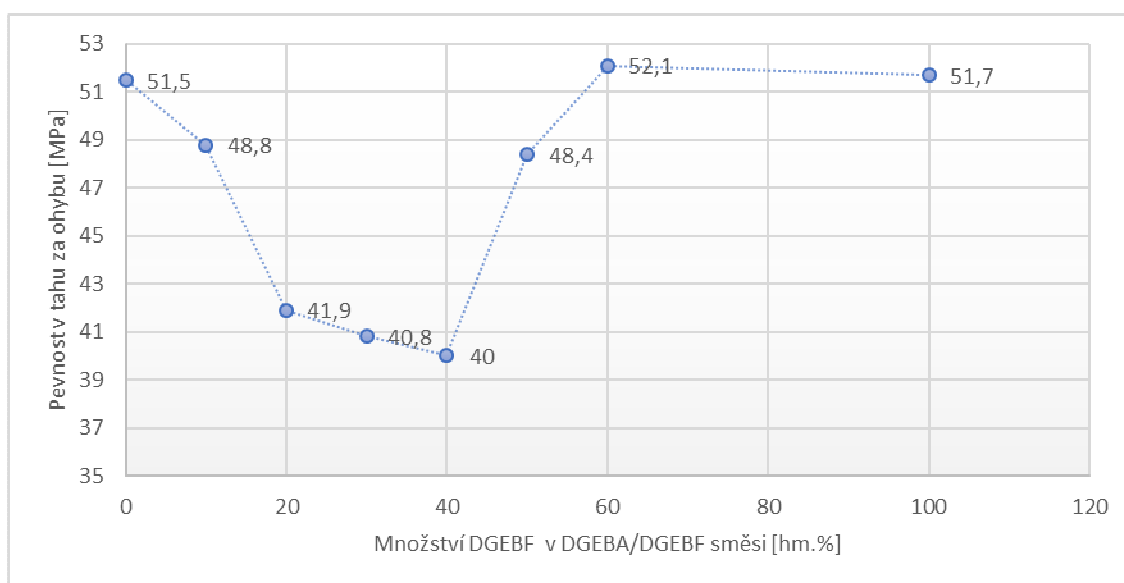
Vliv geometrie vzorku [80] je velmi důležitý. Trámečky, které se odlišovaly od standardních paramterů geometrie vzorků o více než 10% byly ze souboru testovaných vzorků vyloučeny pro zajištění reprodukovatelnosti výsledků.

Zlepšení mechanických paramterů za nízkých teplot je typické pro epoxidové systémy na bázi DGEBA [81] vytvrzované například tvrdidlem na bázi isoforondiaminu. Právě z toho důvodu byly všechny vzorky a trámečky připraveny, skladovány a testovány při teplotě $(20 \pm 3) ^\circ\text{C}$.

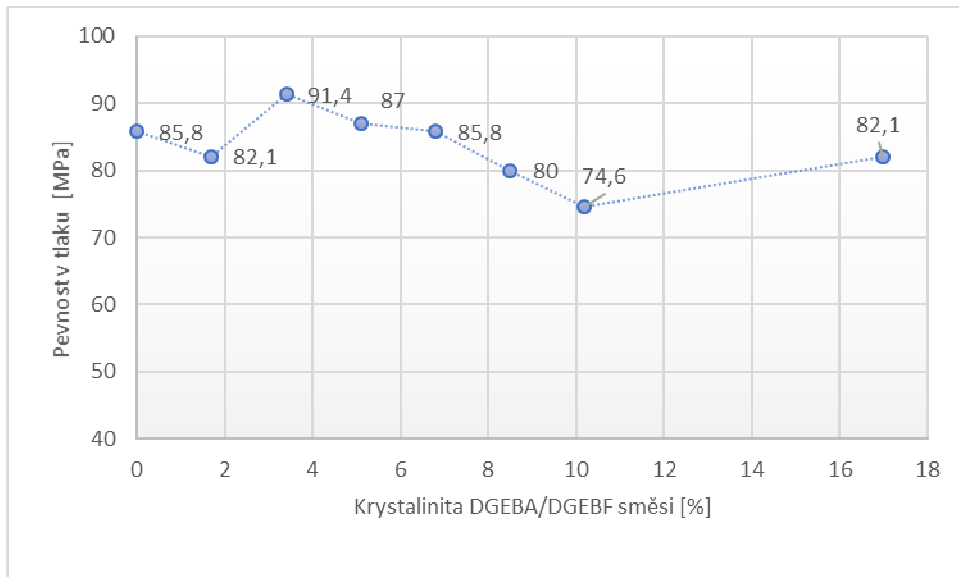
8.11.2. Výsledky



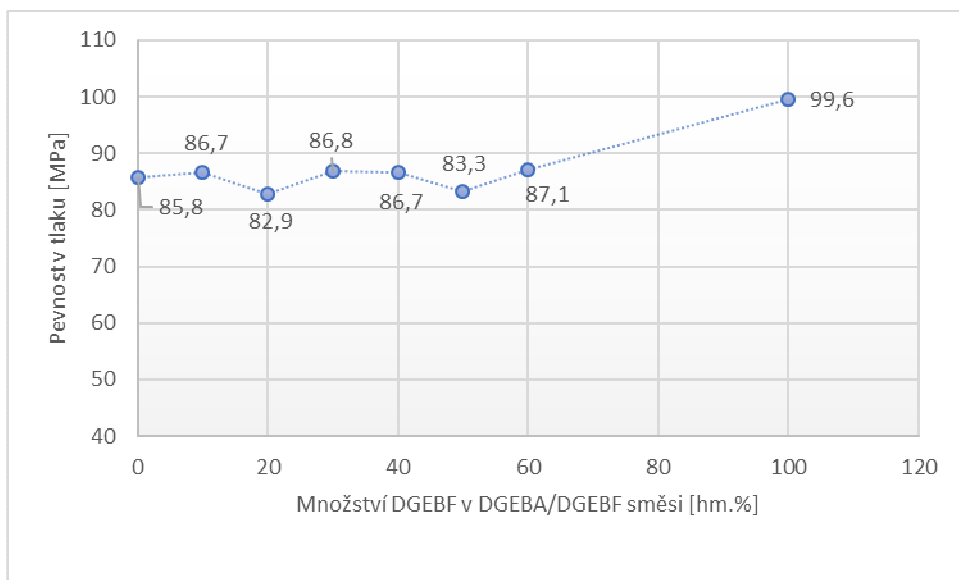
Graf 9. Závislost pevnosti v tahu za ohybu na krystalinitě DGEBA/DGEBF směsi



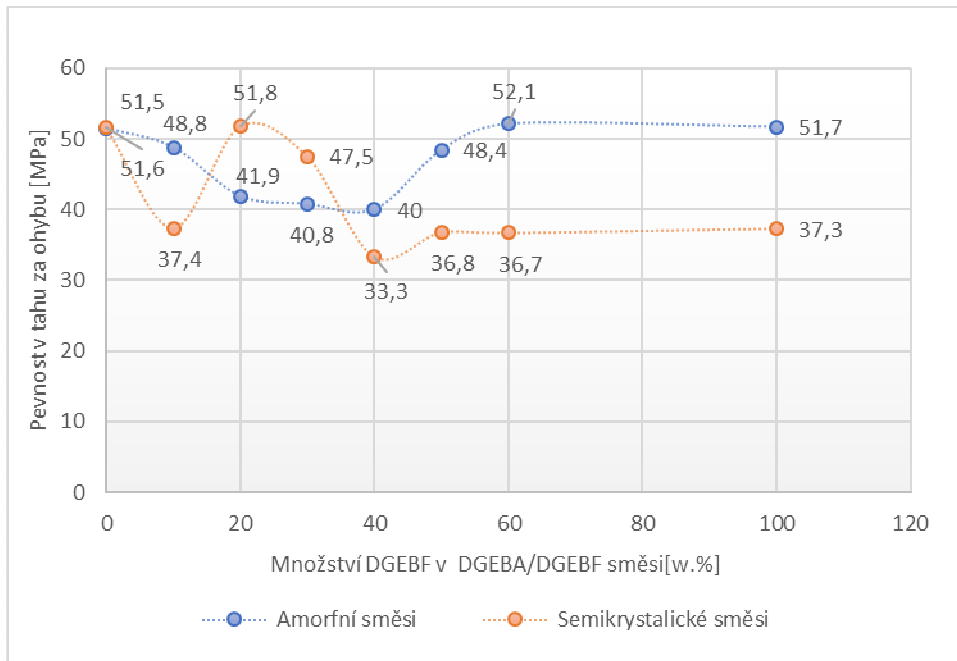
Graf 10. Závislost pevnosti v tahu za ohybu na obsahu DGEBF ve směsi DGEBA/DGEBF



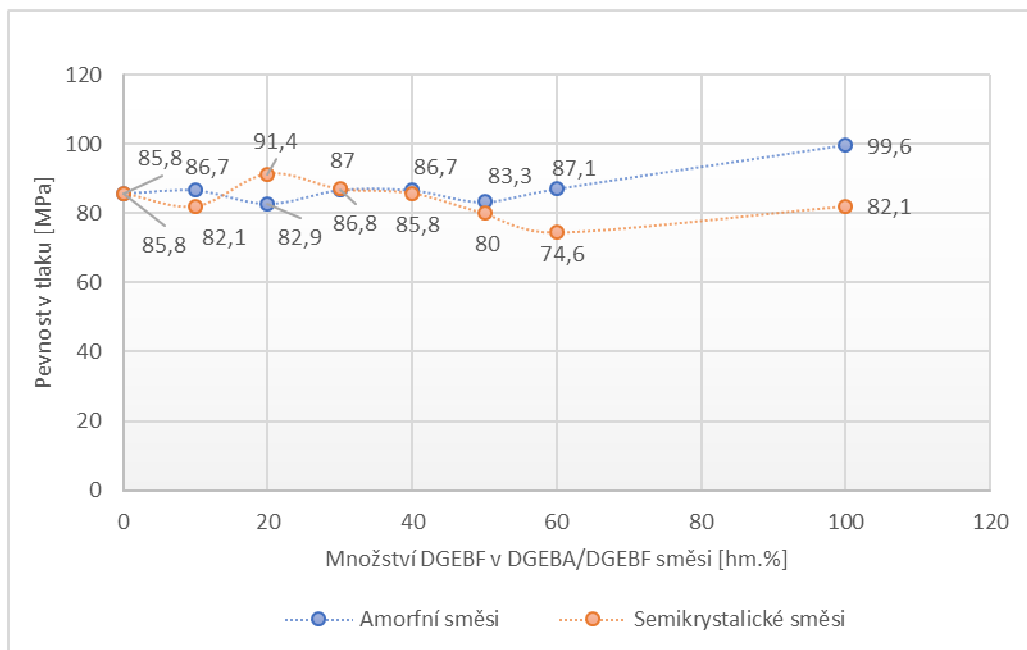
Graf 11. Závislost pevnosti v tlaku na kryštalinitě DGEBA/DGEBF směsi



Graf 12. Závislost pevnosti v tlaku na obsahu DGEBF ve směsi DGEBA/DGEBF



Graf 13. Porovnání závislosti pevnosti v tahu za ohybu na obsahu DGEBF v amorfních a semikrystalických směsích DGEBA/DGEBF



Graf 14. Porovnání závislosti pevnosti v tlaku na obsahu DGEBF v amorfních a semikrystalických směsích DGEBA/DGEBF

Vzorek č.	Výsledky odolnosti pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku				
	Obsah DGEBA/DGEBF v směsi [hm. %]	Krystalinita [%]	Specifická hmotnost ρ [g/cm ³]	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	Pevnost v tlaku [MPa]
1	10	0	1,102	48,8	86,7
2	20	0	1,104	41,9	82,9
3	30	0	1,116	40,8	86,8
4	40	0	1,117	40,0	86,7
5	50	0	1,119	48,4	83,3
6	60	0	1,122	52,1	87,1
7	10	1,7	1,127	37,4	82,1
8	20	3,4	1,129	51,8	91,4
9	30	5,1	1,131	47,5	87,0
10	40	6,8	1,141	33,3	85,8
11	50	8,5	1,147	36,8	80,0
12	60	10,2	1,155	36,7	74,6
13	0	0	1,098	51,5	85,8
14	100	17	1,176	37,3	82,1
15	100	0	1,103	51,7	99,6

Tabulka 43. Zjištěné hodnoty pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku vzorků z Tabulky 32.

Z Grafu 13 a 14 je zřejmé, že krystalinita kolem 5% zvyšuje jak pevnost v tlaku, tak pevnost v tahu za ohybu. Zlepšení spočívá v tom, že jejich tuhost a pevnost byly také zvýšeny [87] vlivem krystalických domén v epoxidové matici.

U amorfních směsí DGEBA/DGEBF můžeme pozorovat snížení pevnosti v tahu za ohybu při obsahu DGEBF 10 až 50 hm.% ve směsi DGEBA/DGEBF. Naopak, vliv různých amorfních směsí DGEBA/DGEBF na pevnost v tlaku je zanedbatelná.

8.12. Tahové vlastnosti

8.12.1. Postup

Dle znění normy byla připravena zkušební tělesa typu „bone“ viz. Obrázek 41 z receptur uvedených v Tabulce 32. Tělesa byla ponechána k vyžrání při teplotě (20 ± 3)°C po dobu 28 dní. Tělíska jsou v nejširším místě široká 10 mm, dlouhá 50 mm a jejich tloušťka je 4 mm. Všechny vzorky, u kterých byla nalezena odchylka od standardních parametrů o více než 5 %, byly vyřazeny z testovaného souboru pro zajištění reprodukovatelnosti výsledků.

Postup samotné zkoušky je takový, že připravené a vyžralé zkušební těleso je protahováno v směru své hlavní podélné osy konstantní zkušební rychlostí do jeho porušení nebo do okamžiku, kdy (napětí) zatížení nebo deformace (prodloužení) dosáhnou předem zvolené hodnoty. Během zkoušky se měří zatížení působící na testované těleso a prodloužení. [42]

Zjištěny byly dva parametry měřených vzorků, a to pevnost v tahu a poměrné prodloužení ϵ . Poměrné prodloužení ϵ je hodnota zvětšení délky tělesa vztažené na počáteční délku. Pevnost v tahu se vypočítá z maximální vložené síly [N] při přetržení zkušebního tělesa.



Obrázek 63. Vzorky typu "bone" pro zjištění tahových vlastností.

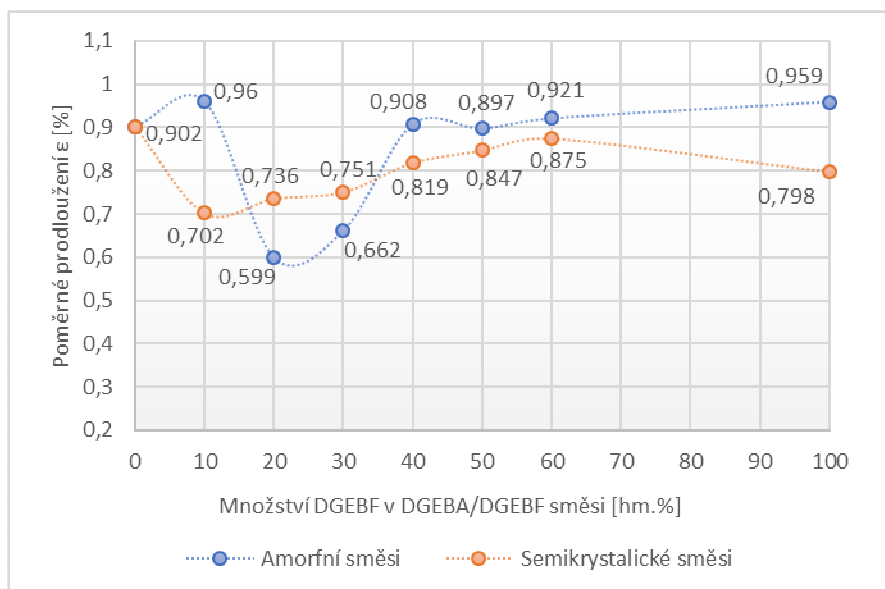


Obrázek 64. Vzorek typu "bone" upnutý v čelistech zařízení pro měření tahových vlastností.

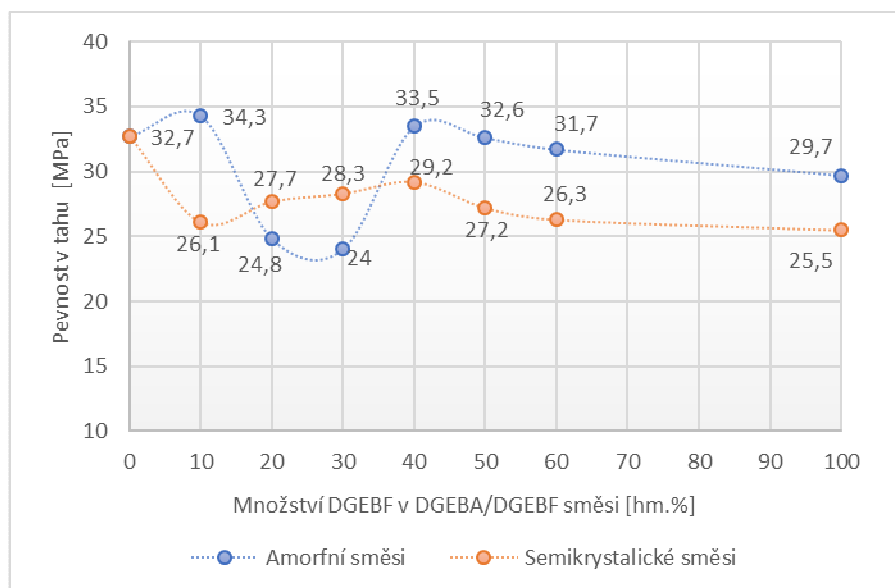
8.12.2. Výsledky

Vzorek č.	Výsledky zkoušek tahových vlastností				
	Obsah DGEBF v DGEBA/DGEBF směsi [hm. %]	Krystalinita [%]	Specifická hmotnost ρ [g/cm ³]	Pevnost v tahu [MPa]	Poměrné prodloužení [%]
1	10	0	1,102	34,3	0,960
2	20	0	1,104	24,8	0,599
3	30	0	1,116	24,0	0,662
4	40	0	1,117	33,5	0,908
5	50	0	1,119	32,6	0,897
6	60	0	1,122	31,7	0,921
7	10	1,7	1,127	26,1	0,702
8	20	3,4	1,129	27,7	0,736
9	30	5,1	1,131	28,3	0,751
10	40	6,8	1,141	29,2	0,819
11	50	8,5	1,147	27,2	0,847
12	60	10,2	1,155	26,3	0,875
13	0	0	1,098	32,7	0,959
14	100	17	1,176	25,5	0,798
15	100	0	1,103	29,7	0,902

Tabulka 44. Zjištěné hodnoty pevnosti v tahu vzorků z Tabulky 32.



Graf 15. Porovnání závislost poměrného prodloužení ϵ na obsahu DGEBF v amorfních a semikrystalických směsích DGEBA/DGEBF.



Graf 16. Porovnání závislosti pevnosti v tahu na obsahu DGEBF v amorfních a semikrystalických směsích DGEBA/DGEBF.

Na Grafu 15 a 16 lze pozorovat snížení pevnosti v tlaku a také poměrného prodloužení ϵ při obsahu 20 až 30 hmotnostních % DGEBF v amorfní směsi DGEBA/DGEBF. Naopak při obsahu DGEBF v intervalu 20 až 60 hmotnostních % je efekt obrácený. Ke zvýšení hodnot pevností v tlaku dochází při obsahu semikrystalické DGEBF ve směsi DGEBA/DGEBF v rozsahu 20 až 40 hmotnostních %. Zlepšení poměrného prodloužení ϵ semikrystalického polymeru je zřetelné při obsahu 20 až 60 hmotnostních % DGEBF ve fázi c krystalizace dle ISO 4897. Při určitém obsahu krystalinity ve směsi tedy dochází ke zlepšení obou mechanických parametrů. Mírný zpevňující efekt krystalické fáze při obsahu krystalinity asi 3 až 10 % je v tomto případě evidentní.

8.13. Základní stanovení chemické odolnosti

8.13.1. Postup

Po navážení a smísení všech složek vzorku č. 1, 6, 7, 12, 13, 14 a 15 dle receptur uvedených v Tabulce 32, byly tekuté připravené vzorky aplikovány čistým štětečkem na při teplotě $20 \pm 2^\circ\text{C}$ na acetonem očištěná podložní skla o rozměru 76 x 26 mm. Po aplikaci byly vzorky ponechány vyžrát při teplotě $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ po dobu 7 dní. Následně byly vzorky zváženy s přesností na 0,01 g. Vzorky byly pospány a do výšky 2/3 aplikovaného vzorku byly ponořeny do kyvet s připravenými chemikáliemi. Vzorky byly následně kontrolovány po 24 hodinách, po 7 dnech a po 4 týdnech. Kontrolovány byly 3 parametry a to hmotnost vzorku, adheze na podklad a vzhled. Úbytek hmotnosti (degradace- rozpouštění) vzorku a nebo naopak nárůst hmotnosti (degradace-bobtnání) jsou důležitým ukazatelem chemické odolnosti daného polymeru. Z kontroly byl vždy pořízen fotografický záznam.

Testována byla odolnost vůči těmto chemikáliím:

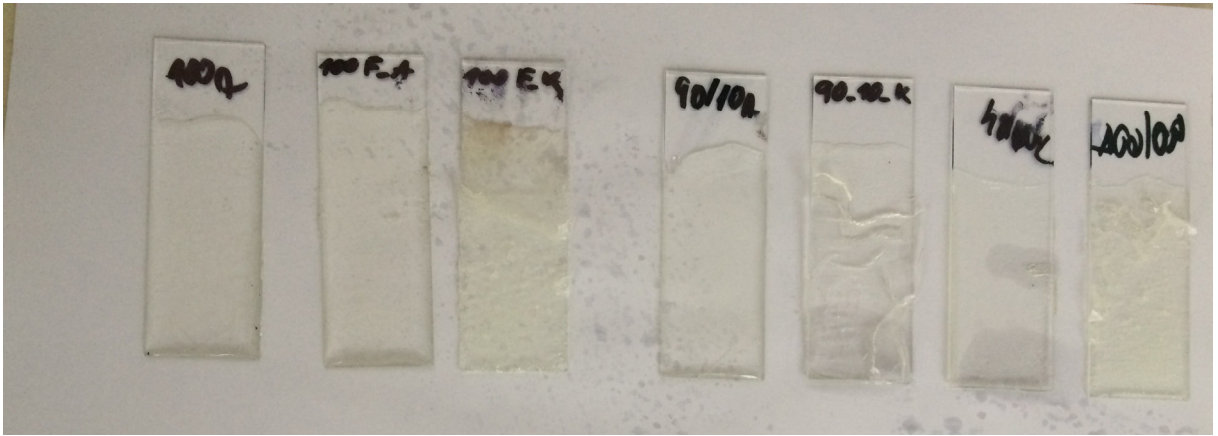
- 1) Aceton, technický
- 2) Benzín, technický

- 3) Voda, destilovaná
- 4) Olej, rostlinný
- 5) Pivo, světlý ležák
- 6) Víno, červené
- 7) Vodný roztok NaCl, nasycený
- 8) Vodný roztok NaOH, 50%
- 9) Vodný roztok HCl, 35%
- 10) Vodný roztok H₂SO₄, 50%
- 11) Vodný roztok ethanolu, 50% [43].

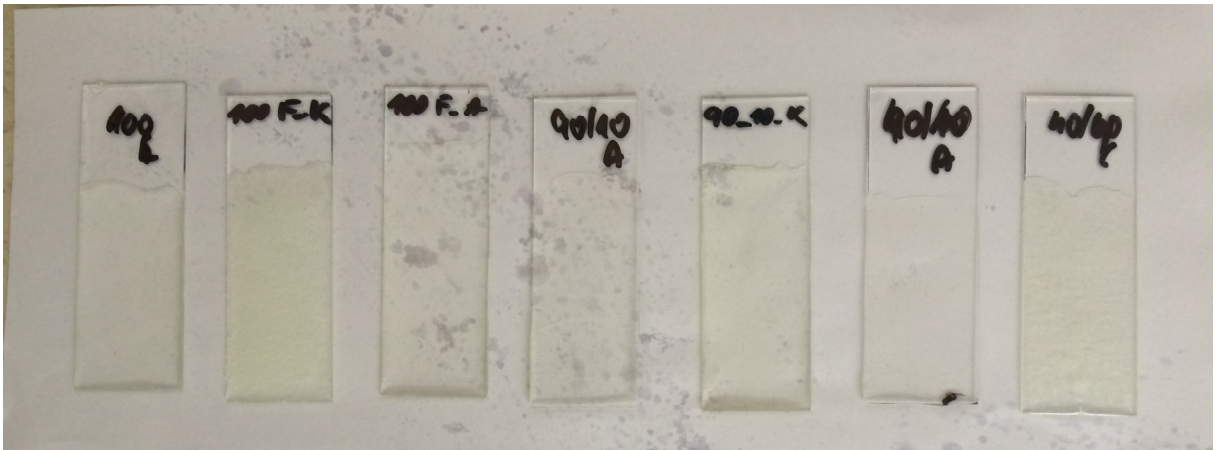
8.13.2. Výsledky

Výsledky testů chemické odolnosti-změna hmotnosti vzorku												
Vzorek č./ Krystali- nita [%]	Doba ponoru	Aceton	Benzín	Voda	Olej	Pivo	Víno	NaCl, nas. roz- tok	NaOH, 50%	HCl, 35%	H ₂ SO ₄ , 50%	Etanol, 50%
1/0	24 h	+0,03	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	-0,00	+0,01	+0,00	+0,00
	7 dní	Zničeno	+0,00	+0,05	+0,00	+0,01	+0,02	+0,00	-0,02	+0,06	+0,02	+1,25
	4 týd.	Zničeno	+0,01	+0,95	+0,00	+0,21	+0,24	+0,01	-0,03	+0,68	+0,21	+5,01
6/0	24 h	+0,05	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	-0,00	+0,02	+0,00	+0,00
	7 dní	Zničeno	+0,00	+0,13	+0,00	+0,05	+0,09	+0,00	-0,03	+0,08	+0,07	+2,02
	4 týd.	Zničeno	+0,03	+1,07	+0,02	+0,32	+0,36	+0,03	-0,04	+0,71	+0,28	+6,23
7/1,7	24 h	+0,06	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	-0,00	+0,02	+0,00	+0,00
	7 dní	Zničeno	+0,00	+0,07	+0,00	+0,02	+0,02	+0,00	-0,03	+0,08	+0,04	+1,33
	4 týd.	Zničeno	+0,02	+0,99	+0,01	+0,19	+0,20	+0,01	-0,03	+0,70	+0,23	+5,21
12/10,2	24 h	+0,06	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	-0,00	+0,02	+0,00	+0,00
	7 dní	Zničeno	+0,00	+0,21	+0,00	+0,07	+0,11	+0,00	-0,04	+0,11	+0,10	+3,84
	4 týd.	Zničeno	+0,03	+1,34	+0,02	+0,45	+0,50	+0,04	-0,05	+0,76	+0,31	+8,97
13/0	24 h	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	-0,00	+0,02	+0,00	+0,00
	7 dní	Zničeno	+0,00	+0,04	+0,00	+0,02	+0,02	+0,00	-0,01	+0,07	+0,02	+1,18
	4 týd.	Zničeno	+0,00	+0,84	+0,00	+0,05	+0,07	+0,00	-0,02	+0,67	+0,19	+4,96
14/17	24 h	+0,11	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	-0,00	+0,04	+0,00	+0,00
	7 dní	Zničeno	+0,00	+0,53	+0,00	+0,32	+0,37	+0,00	-0,06	+0,11	+0,14	+5,67
	4 týd.	Zničeno	+0,02	+2,41	+0,03	+0,98	+1,03	+0,03	-0,07	+0,78	+0,43	+11,83
15/0	24 h	+0,06	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	+0,00	-0,00	+0,02	+0,00	+0,00
	7 dní	Zničeno	+0,00	+0,23	+0,00	+0,12	+0,09	+0,00	-0,03	+0,07	+0,09	+2,46
	4 týd.	Zničeno	+0,00	+1,31	+0,00	+0,45	+0,39	+0,00	-0,04	+0,68	+0,32	+7,78

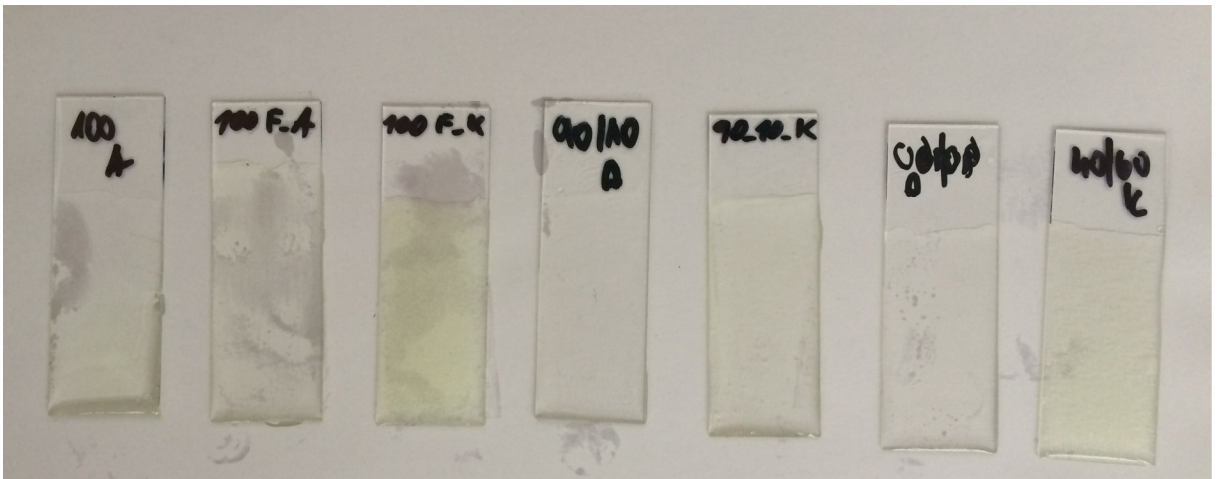
Tabulka 45. Zjištěné chemické odolnosti – změna hmotnosti vzorků 1, 6, 7, 12, 13, 14 a 15 z Tabulky 32.



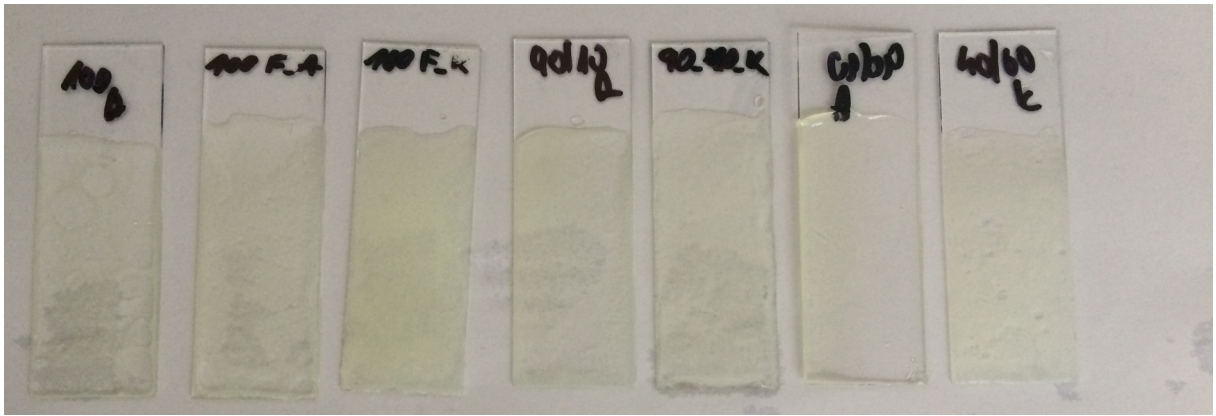
Obrázek 65. Vzorok ponořené v acetonu 24 hodin.



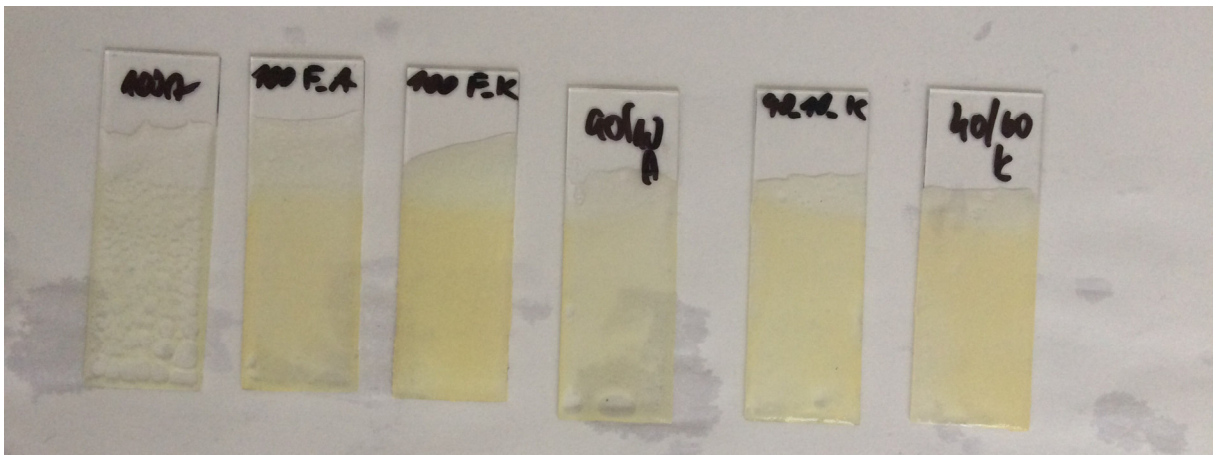
Obrázek 66. Vzorok ponořené v benzínu 24 hodin.



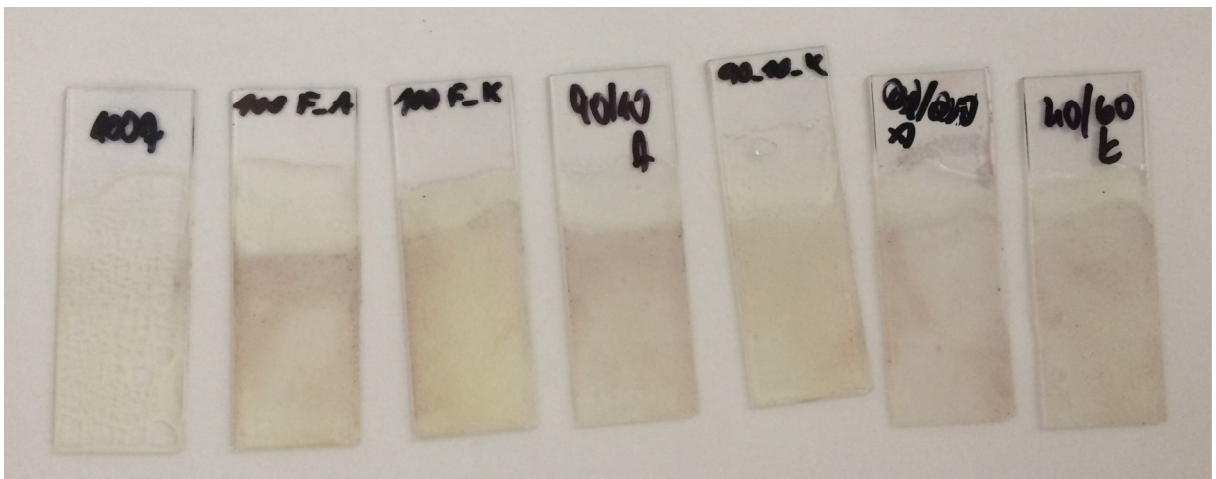
Obrázek 67. Vzorok ponořené v destilované vodě 24 hodin.



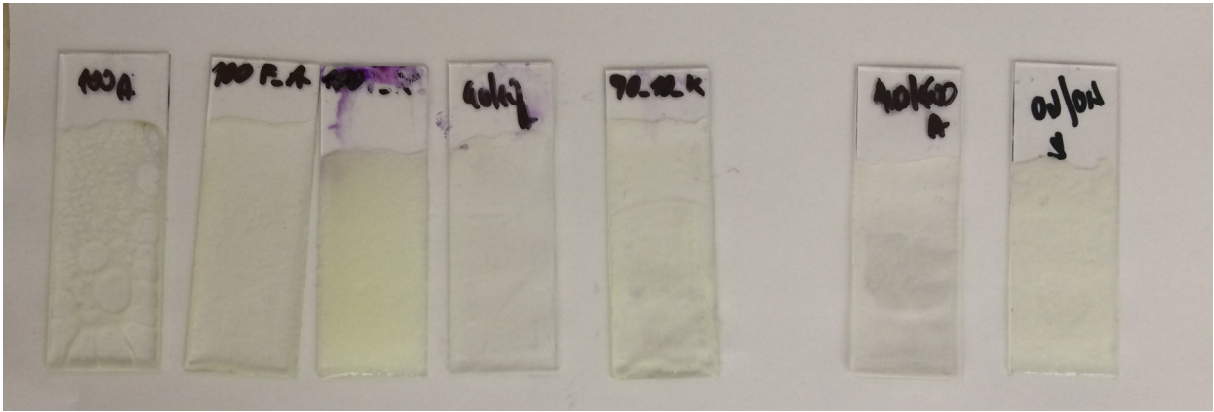
Obrázek 68. Vzorky ponořené v rostlinném oleji 24 hodin.



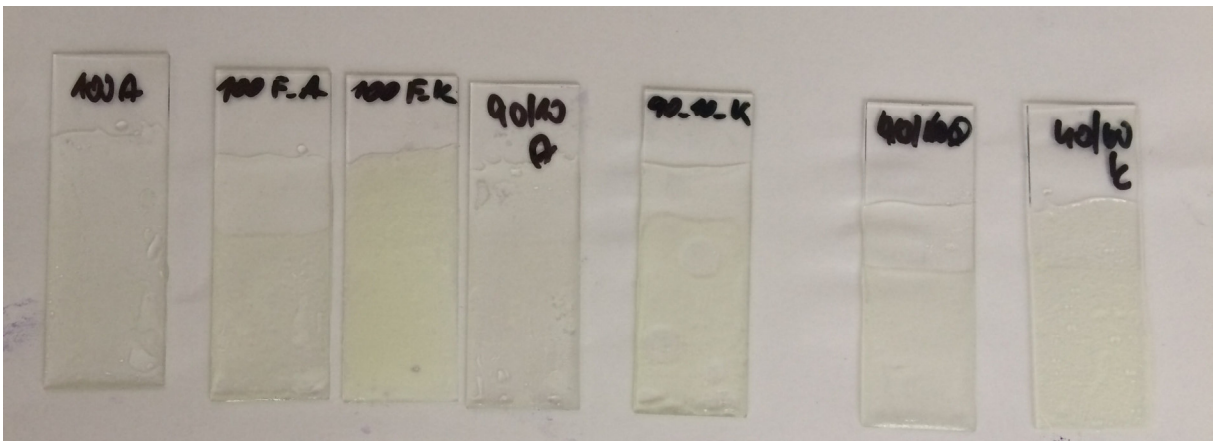
Obrázek 69. Vzorky ponořené v pivu 24 hodin.



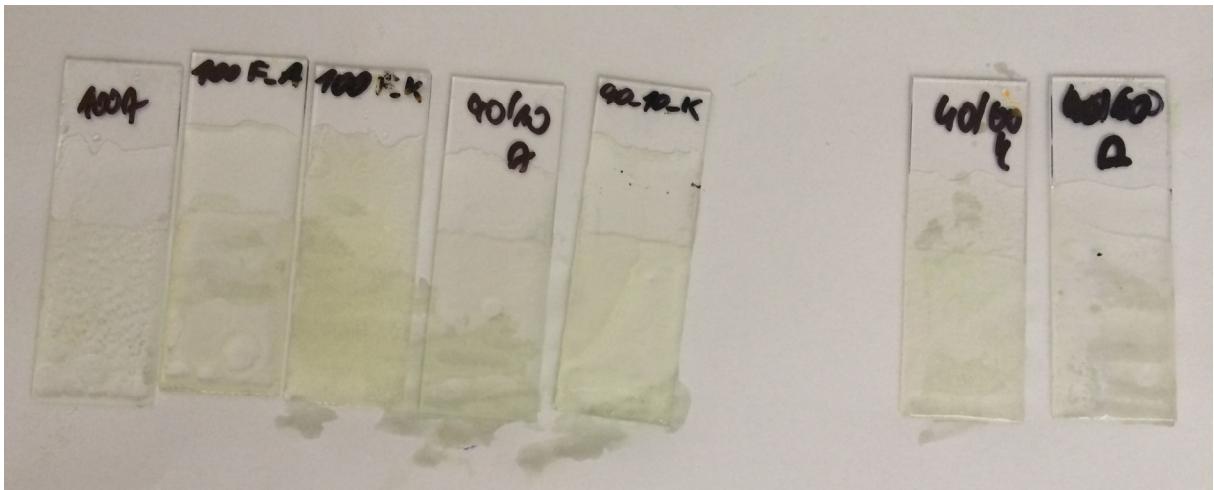
Obrázek 70. Vzorky ponořené v červeném vínu 24 hodin.



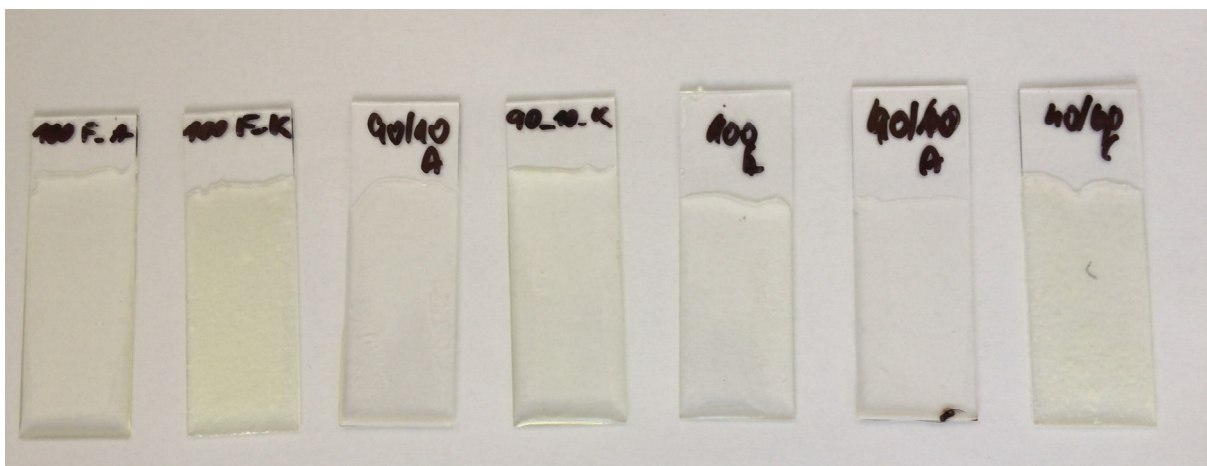
Obrázek 71. Vzorky ponořené v etanolu 24 hodin.



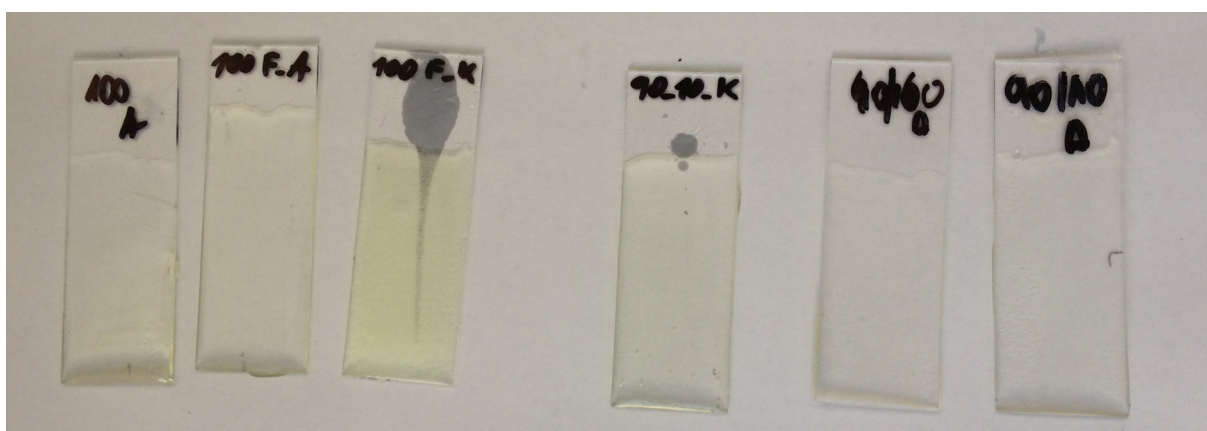
Obrázek 72. Vzorky ponořené v nasyceném vodném roztoku NaCl 24 hodin.



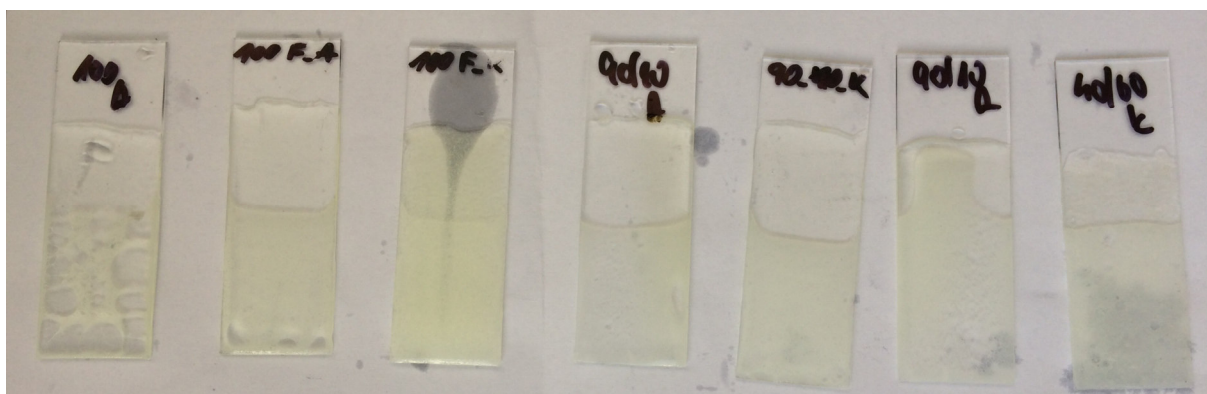
Obrázek 73. Vzorky ponořené v 50% vodném roztoku NaOH 24 hodin.



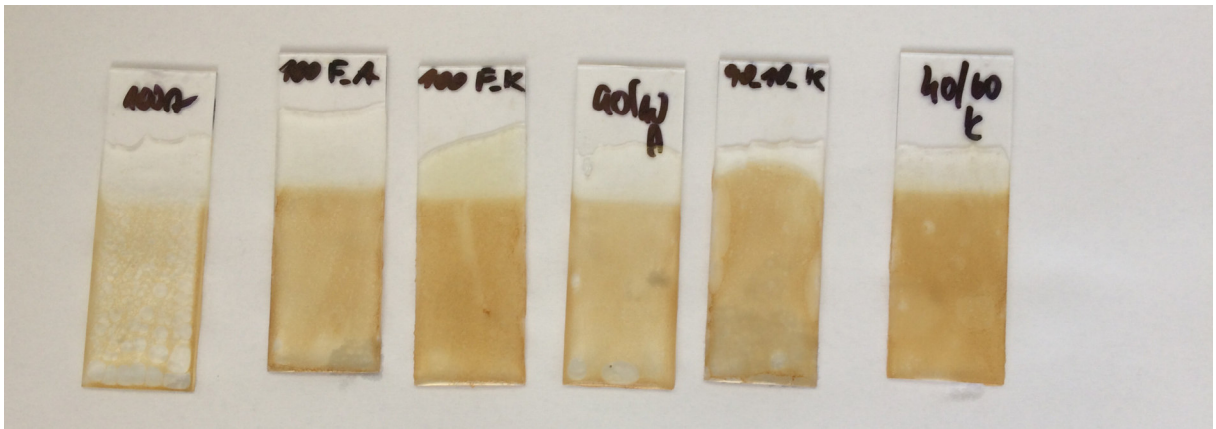
Obrázek 76. Vzorky ponořené v benzínu 4 týdny.



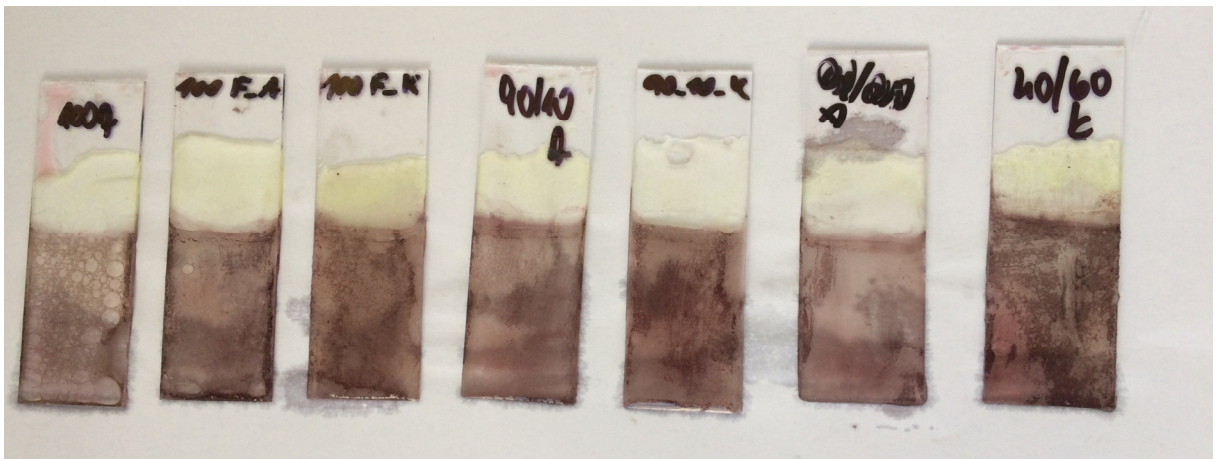
Obrázek 77. Vzorky ponořené v rostlinném oleji 4 týdny.



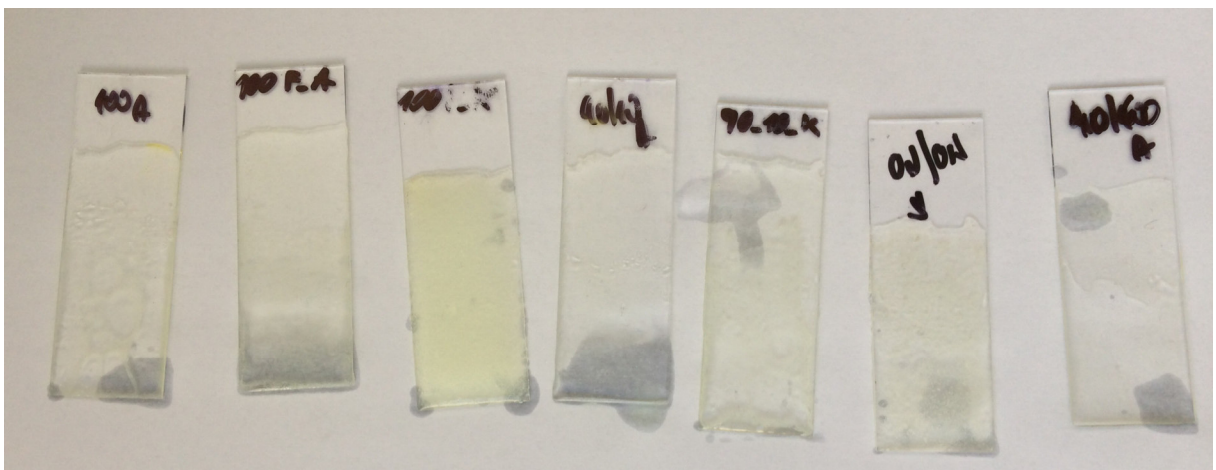
Obrázek 78. Vzorky ponořené v destilované vodě 4 týdny.



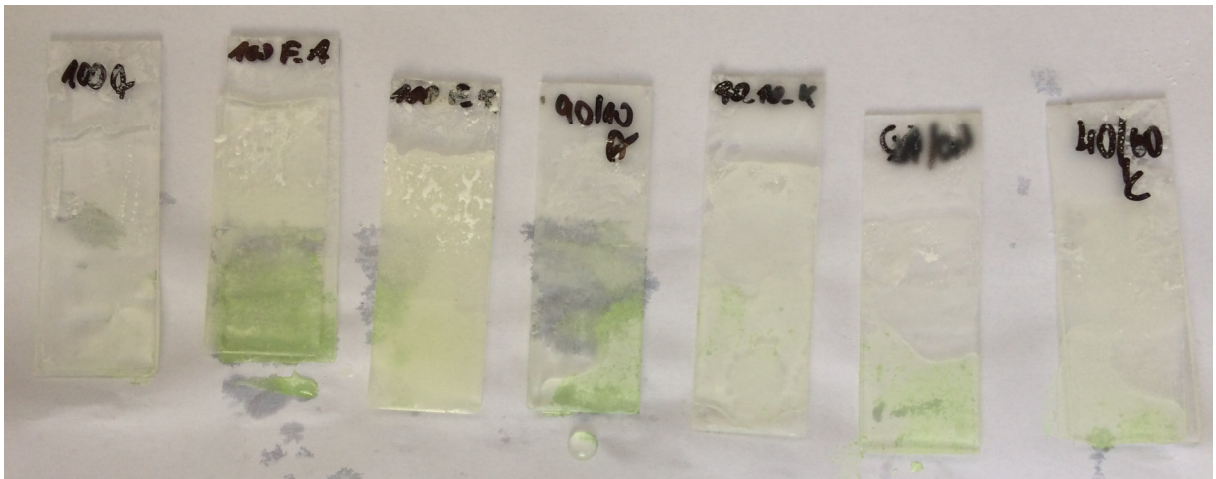
Obrázek 79. Vzorky ponořené v pivu 4 týdny.



Obrázek 80. Vzorky ponořené ve vínu 4 týdny.



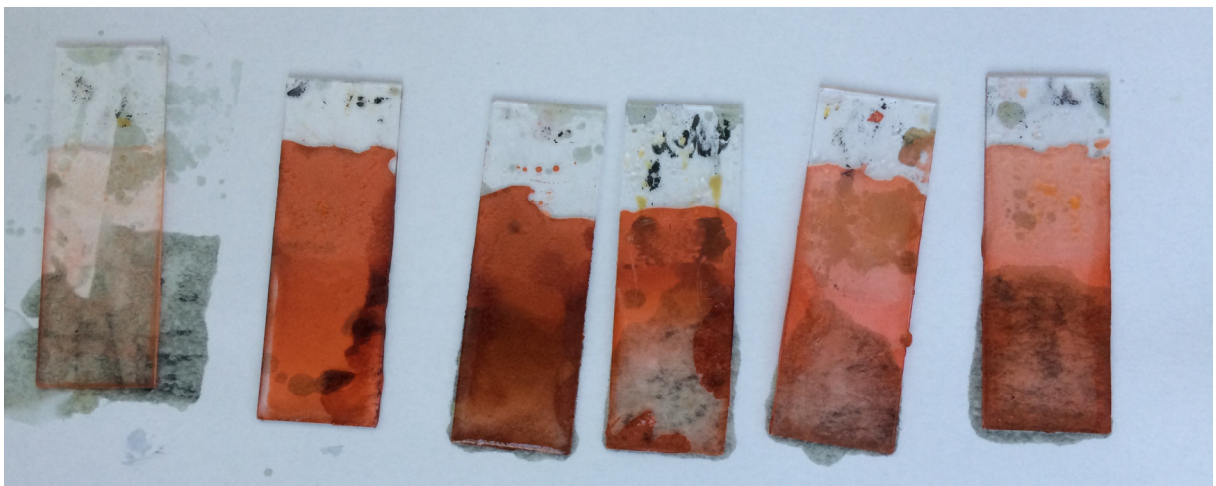
Obrázek 81. Vzorky ponořené v 50% vodném roztoku etanolu 4 týdny.



Obrázek 82. Vzorky ponořené v 50% vodném roztoku NaOH 4 týdny.



Obrázek 83. Vzorky ponořené v 50% vodném roztoku H₂SO₄ 4 týdny.



Obrázek 84. Vzorky ponořené v 35% vodném roztoku HCl 4 týdny.



Obrázek 85. Kyvety se vzorky ponořeny do chemikálií 4 týdny.

Odolnost vůči acetonu je u všech testovaných vzorků porovnatelná. Po 24 h dochází k velmi nepatrným příbytkům hmotnosti. U vzorku č. 14 s nejvyšší krystalinitou je hmotnost navýšena nejvíce. Po 7 dnech jsou již všechny vzorky ponořené v acetonu zcela zdegradované.

Odolnost vůči benzínu je velmi dobrá u všech vzorků. Hmotnostní přírůstky jsou téměř nulové. Zcela nulové u vzorků s krystalinitou do 2 %. Vzhled vzorků bez obsahu krystalinity byl po celou dobu neměnný. Vzorky s obsahem krystalinity všechny stejně postupně mírně žloutly.

Odolnost vůči destilované vodě je nejhorší u vzorku č. 14 (nejvyšší krystalinita). Lze pozorovat větší přírůstky hmotnosti u vzorků s vyšším obsahem DGEBF (amorfní i semikrystalické) a u vzorků s vyšším obsahem krystalinity. Vzhled vzorků byl změněn již po 24 hodinách ponoru. Na povrchu vzorků se objevila matná mapa, která po zbytek testu mírně zhrubla. Povrch vzorku č.14 (nejvyšší krystalinita) byl po 4 týdnech významně matnější než povrch ostatních vzorků.

Vůči rostlinnému oleji jsou zjištěná chemická odolnost velmi dobrá a u všech zkoušených vzorků porovnatelná. Nulové hmotnostní přírůstky byly pozorovány u vzorků ponořených do rostlinného oleje s krystalinitou do cca 2%. Vzhled vzorků byl po celou dobu neměnný, až na vzorek č. 14, který zežloutnul.

Odolnost vůči piva a vína je porovnatelná. Již po 24 hodinách dochází k zabarvení vzorků, nejméně u vzorků s nulovou krystalinitou. Intenzita zabarvení postupně rovnoměrně stoupá u všech vzorků ponořených do piva a vína. Vzorky ponořené do piva se barví nejprve do světle žluté a postupně do oranžové. Vzorky ponořené do červeného vína se po 24 hodinách barví do světle růžové a postupně po 4 týdnech do sytě červené. Vzorky ponořené do piva a vína vykazují již po 24 hodinách ponoru matný povrch. Tak jak zabarvení je nejsilnější u vzorků se nejvyšší krystalinitou, tak i navýšení hmotnosti je nejvyšší u těchto vzorků.

Chemická odolnost vůči 50% vodnému roztoku ethanolu je zjištěna nízká u všech vzorků, a velmi nízká u vzorků s obsahem krystalinity $\leq 10\%$ a u vzorků č.15, který obsahuje pouze amorfní DGEBF. Po 24 hodinách ponoru začaly vzorky mírně žloutnout. Po 4 týdnech ponoru jsou všechny vzorky světle žluté, a vzorek č. 14 se zabarvil do světle žlutého odstínu nejintenzivněji. Povrch vzorků zmatněl.

Obecně lze říci, že u vzorků s obsahem rozpouštědel jak voda, etanol a aceton lze pozorovat bobtnání tedy navýšování objemu a hmotnosti vzorku. Se

zvyšující se krystalinitou a vzrůstajícím obsahem DGEBF (amorfní či semikrystalické) dochází ke snižování chemických odolností systému.

Odolnost testovaných vzorků vůči nasycenému roztoku NaCl je velmi dobrá. Opět lze pozorovat mírný nárůst hmotnosti po 4 týdnech ponoru u vzorků se zvyšující se krystalinitou a vzrůstajícím obsahem DGEBF (amorfní či semikrystalické). Po 24 hodinách ponoru začaly vzorky mírně žloutnout. Po 4 týdnech ponoru jsou všechny vzorky světle žluté, a vzorek č. 14 se zbarvil do světle žlutého odstínu nejintenzivněji. Povrch vzorků zmatněl.

Chemická odolnost vzorků vůči 50% vodnému roztoku NaOH je dobrá. Po 7 dnech dochází k mírnému úbytku hmotnosti. Po 4 týdnech jsou úbytky hmotnosti prakticky stejné jako po 7 dnech, avšak vzorky jsou separované od pokladu. Zabarvení vzorků je mírně do žluta bez větších rozdílů mezi jednotlivými vzorky. Všechny vzorky kromě vzorku č. 13 jsou matné.

Chemická odolnost vůči kyselinám byla otestována ponorem do 50% kyseliny sírové a 35% kyseliny chlorovodíkové. V obou případech docházelo k přibývání hmotnosti. U kyseliny chlorovodíkové výzamně, v případě kyseliny sírové došlo pouze k mírnému nárůstu hmotnosti. U obou kyselin se projevil trend pozorovaný u předchozích chemikálií a to, že nárůsty hmotnosti (a tím menší chemický odolnost) byly pozorovány u vzorků s vyšší krystalinitou a vyšším obsahem DGEBF (amorfní či krystalické) ve směsi DGEBA/DGEBF. Zabarvení vzorků u obou kyselin bylo do červena. U kyseliny chlorovodíkové bylo zabarvení intenzivnější a povrch vykazoval hrubší mat než u vzorků ponořených do kyseliny sírové. U kyseliny sírové se vzorek č. 13 zbarvil jen nepatrně. Povrchy vzorků zatížené oběma kyselinami jsou matné

8.14. Stanovení teploty skelného přechodu T_g

8.14.1. Postup

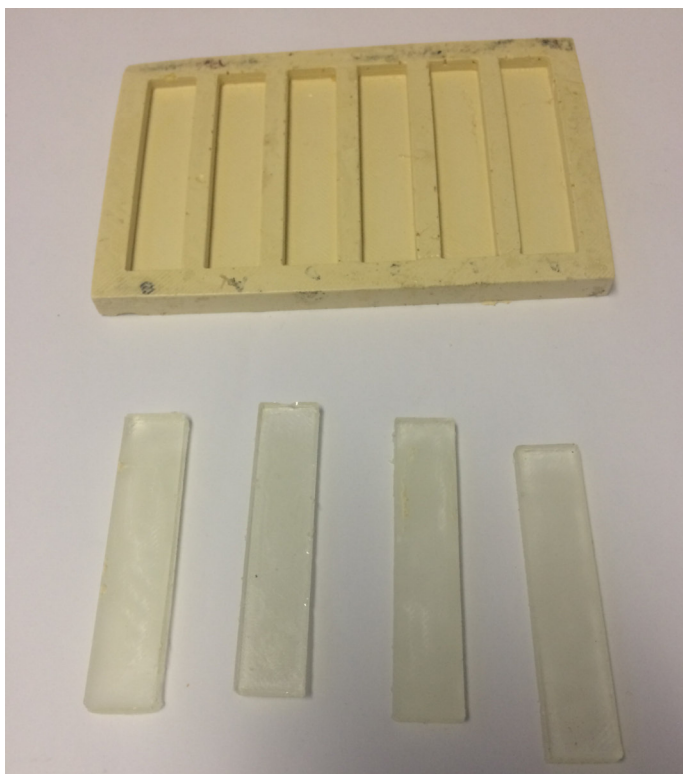
Z Tabulky 32 bylo vybráno 5 vzorků pro stanovení teploty skelného přechodu. Jednalo se o vzorky č. 5, 11, 13, 14 a 15. Vzorky byly vybrány tak, aby byly reprezentovány vzorky s obsahem pouze jednotlivých amorfních a semikrystalických DGEBA a DGEBF, a poté dva vzorky obsahující amorfní DGEBA a amorfní nebo semikrystalickou DGEBF v poměru 1:1.

Dle receptur uvedených v Tabulce 32 byly připraveny tekuté vzorky. Z těch byly připraveny trámečky, byly ponechány vyžrát po dobu 7 dní při teplotě $(20 \pm 3) ^\circ\text{C}$.

Měření bylo prováděno na přístroji TA Instruments DMA 2980. Nejnižší teplota měření byla $+35 ^\circ\text{C}$, jelikož zařízení nemá chlazení. Vzorky byly vytemperovány na $+35 ^\circ\text{C}$, na této teplotě byly podrženy 1 minutu, poté došlo k ohřevu vzorku na teplotu $+120 ^\circ\text{C}$ rychlostí $3 ^\circ\text{C} / \text{min}$. Díky nízké počáteční teplotě měření, je vyhodnocení poklesu elastického modulu velmi přesné.

8.14.2. Výsledky

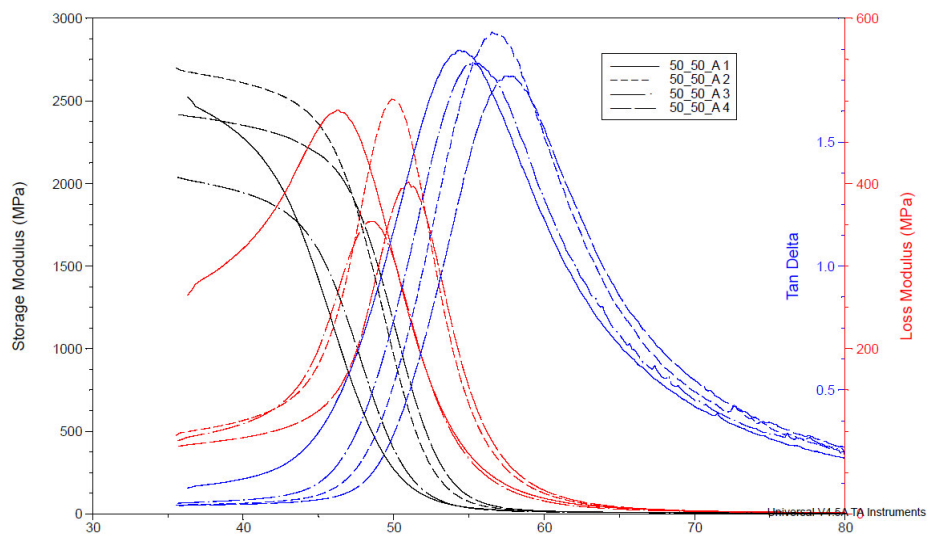
Ze zjištěných hodnot teplot skelného přechodu T_g vzorku č. 5, 11, 13, 14 a 15 z Tabulky 32 je zřejmé, že přítomnost krystalinity nemá na výsledné hodnoty T_g vliv. Rozdíly, které byly zjištěny jsou v rámci odchylky měření. Ačkoli se předpokládá, že teplotní odolnost také závisí na krystalinitě vzorku, tak u směsí DGEBA/DGEBF s obsahem semikrystalické DGEBF toto nebylo potvrzeno. [86]



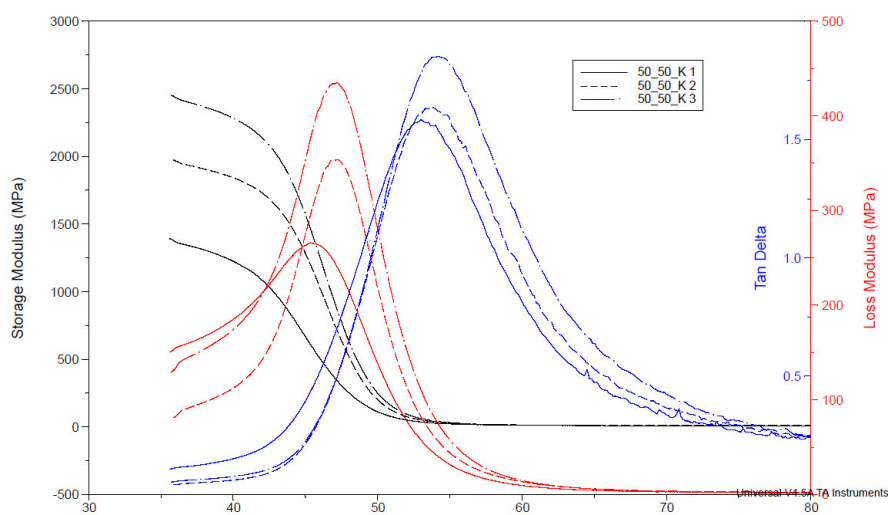
Obrázek 86. Forma a trámečky pro DMA analýzu.

Vzorek č.	Výsledky stanovení teploty skelného přechodu Tg		
	Obsah DGEBA/DGEBF v směsi [hm. %]	Krystalinita [%]	Teplota skelného přechodu Tg [°C]
5	50	0	44,7
11	50	8,5	42,7
13	0	0	44,7
14	100	17	45,3
15	100	0	45,3

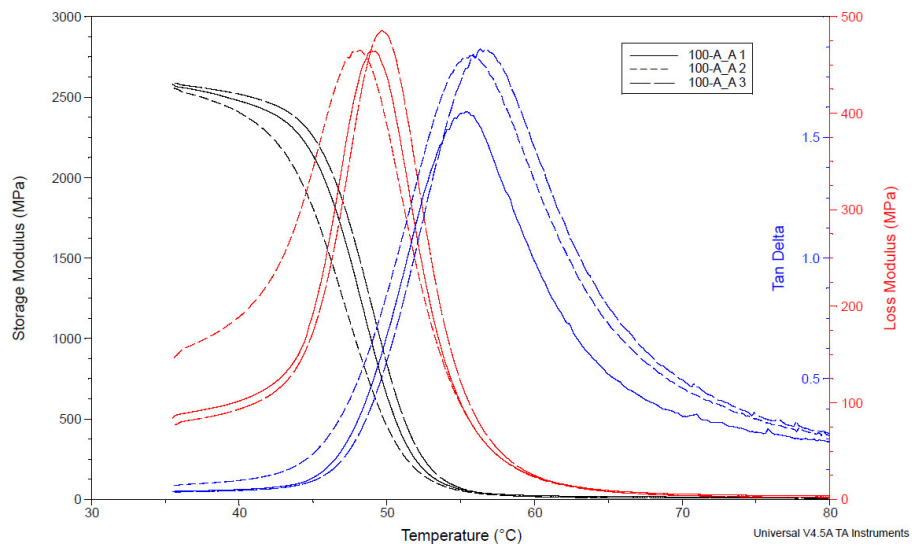
Tabulka 46. Výsledné hodnoty teplot skelného přechodu vzorků.



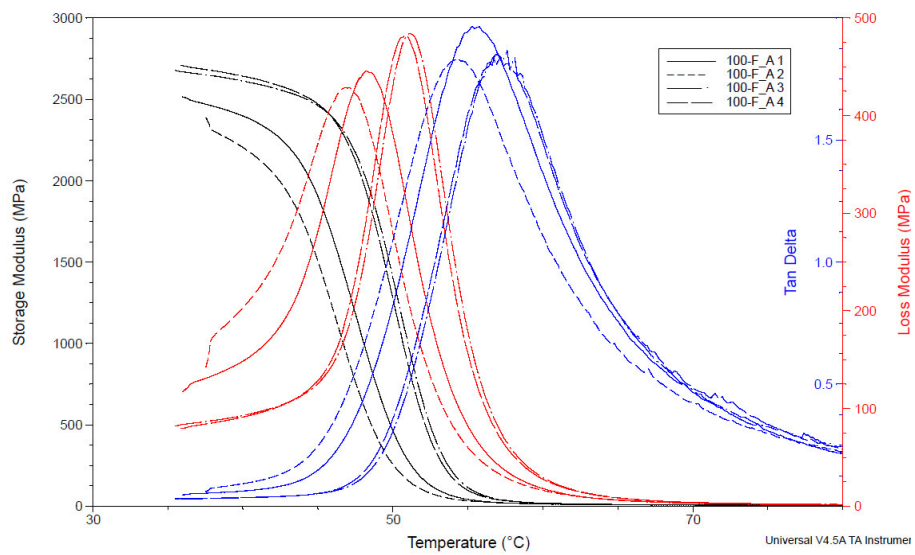
Graf 17. DMA křivka vzorku č. 5.



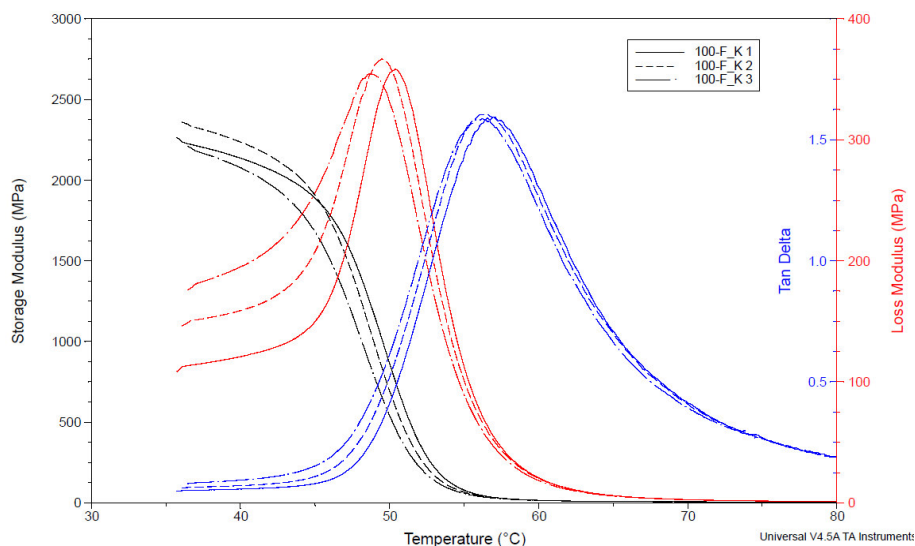
Graf 18. DMA křivka vzorku č. 11.



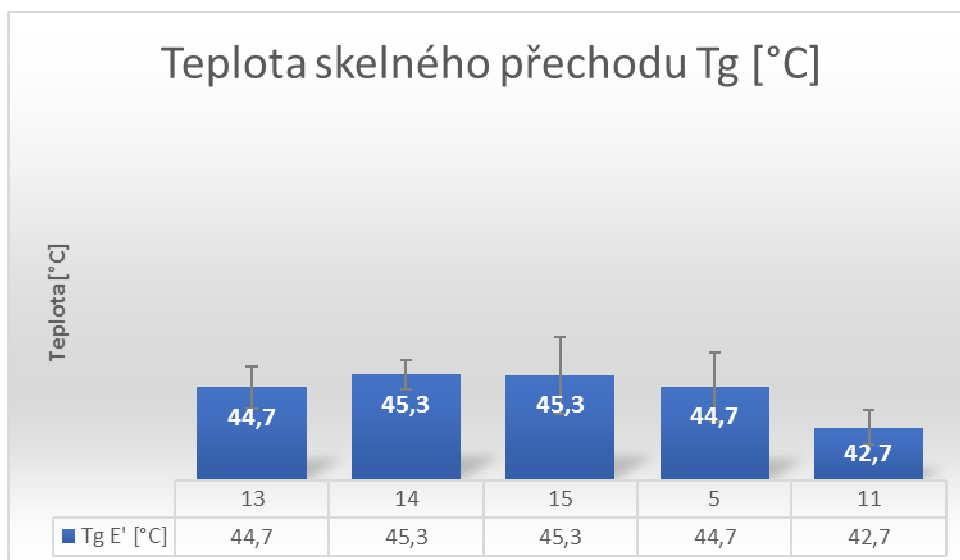
Graf 19. DMA křivka vzorku č. 13.



Graf 20. DMA křivka vzorku č. 14.



Graf 21. DMA křivka vzorku č. 15.



Graf 22. Graficky znázorněné teploty skelného přechodu T_g .

8.15. Vyhodnocení výsledků ETAPY III

V rámci ETAPY III bylo provedeno mnoho testů a analýz, které porovnávají jednotlivé vlastnosti amorfních a semikrystalických polymerních systémů na bázi epoxidových pryskyřic DGEBA a DGEBF.

Nejprve byly testovány parametry, které mají vliv na zpracovatelnost a aplikovatelnost směsi. Z výsledků stanovení viskozit rotačním viskozimetrem vyplývá, že se zvyšujícím se obsahem epoxidové pryskyřice DGEBF ve fázi krystalizace c , dochází k významnému zvýšení viskozity celé směsi DGEBA/DGEBF. S touto skutečností korespondují výsledky aplikovatelnosti vzorků uvedeném v Tabulce 38, z nichž je zřejmé, že se zvyšující se obsahem epoxidové pryskyřice DGEBF ve fázi krystalizace c , dochází postupně ke zhoršení aplikovatelnosti vzorku. Dále bylo

zjištěno, z výsledků testů analýzy doby zpracovatelnosti uvedených v Tabulce 39 a graficky znázorněných v Grafu 4, že míra krystalinity vnesená do směsi DGEBA/DGEBF pomocí pryskyřice DGEBF o krystalinitě 17%, nemá na dobu zpracovatelnosti významný vliv. Epoxidové funkční skupiny zůstávají pro chemickou reakci stejně dostupné u amorfních i semikrystalických směsí epoxidových pryskyřic DGEBF.

Následně bylo přistoupeno k testování těchto vlastností nátěrových systémů, které definují jejich výsledné užité parametry. Jako první byla stanovena tvrdost Shore D. V amorfních směsích DGEBA/DGEBF je možno pozorovat snížení tvrdosti Shore D ve směsích s obsahem DGEBF v intervalu 10 – 50 hm.%. U krystalických směsí DGEBA/DGEBF je zřetelný významný pokles tvrdosti Shore D kolem 5 % krystalinity o 1 stupeň Shore D pod hodnoty amorfních směsí. Obecně lze říci, že tvrdost Shore D je u semikrystalických směsí vyšší.

Z výsledků testů odolnosti v rázu uvedených v Tabulce 41 je patrné, že míra krystalinity směsi DGEBA/DGEBF nemá na odolnost v rázu významný vliv. Ze zjištěných dat však vyplývá, že u amorfních i semikrystalických směsí DGEBA/DGEBF je zřejmá horší rázová odolnost vzorků s obsahem DGEBF v intervalu 20 – 30 hmotnostních %.

Ze závislosti odolnosti v obrusu a obsahu DGEBF v amorfních a semikrystalických směsích DGEBA/DGEBF lze vyvodit, že tvrdidlem na bázi isoforondiaminu vytvrzený polymerní systém obsahující jako epoxidovou pryskyřici pouze DGEBF ve fázi krystalizace c dle ISO 4895 vykazuje nižší odolnost v obrusu než tentýž systém obsahující pouze amorfni DGEBF epoxidovou pryskyřici. Při obsahu DGEBF ve směsi DGEBA/DGEBF 10 – 20 hm.% je naopak z Grafu 6 viditelné, že krystalické verze těchto směsí mají lepší odolnost v obrusu nežli amorfni. Tento trend se změní při obsahu 30 hm.% DGEBF ve směsi DGEBA/DGEBF. Tomuto obsahu semikrystalické DGEBF odpovídá ~5% krystalinita. S touto skutečností koresponduje výsledek tvrdosti Shore D. Bylo zjištěno, že u krystalických směsí DGEBA/DGEBF lze pozorovat mírný pokles tvrdosti Shore D kolem 5 % krystalinity. Z výsledků tvrdosti Shore D a odolnosti v obrusu vyplývá, že při krystalinitě směsí epoxidových pryskyřic DGEBA/DGEBF (DGEBA amorfni, DGEBF semikrystalická) kolem 5% dochází ke zhoršení mechanických parametrů. Při dalším nárůstu krystalinity dochází ke zlepšování odolnosti v obrusu až na stejnou úroveň jako mají ekvivalentní amorfni směsi DGEBA/DGEBF. K rozdílu hodnot amorfních a semikrystalických směsí pak dochází, jak již bylo uvedeno, až při obsahu 100% DGEBF na straně epoxidových pryskyřic ve směsi.

Vliv krystalinity na adhezi finálních systémů k podkladu byl zjištěn jen málo významný u kovového povrchu. Mírné zlepšení adheze lze pozorovat u 10 % krystalinity u semikrystalických směsí aplikovaných na betonový podklad. Je zde patrný mírný trend zvýšení adheze o 0,5 až 1 MPa.

Z výsledků zkoušek odolnosti v tahu za ohybu a tlaku je zřejmé, že krystalinita kolem 5% zvyšuje jak pevnost v tlaku, tak pevnost v tahu za ohybu. Zlepšení spočívá v tom, že jejich tuhost a pevnost byly také zvýšeny vlivem krystalických domén v epoxidové matici. [87] U amorfních směsí DGEBA/DGEBF můžeme pozorovat snížení pevnosti v tahu za ohybu při obsahu DGEBF 10 až 50 hm.% ve směsi DGEBA/DGEBF. Naopak, vliv různých amorfních směsí DGEBA/DGEBF na pevnost v tlaku je zanedbatelná.

Tahové vlastnosti zjištěné u testovaných vzorků jsou graficky vyjádřeny v Grafu 15 a 16. V těchto grafem lze pozorovat snížení pevnosti v tlaku a také

poměrného prodloužení ϵ při obsahu 20 až 30 hmotnostních % DGEBF v amorfni směsi DGEBA/DGEBF. Při obsahu DGEBF v intervalu 20 až 60 hmotnostních % je efekt obrácený. Ke zvýšení hodnot pevností v tlaku dochází při obsahu semikrystalické DGEBF ve směsi DGEBA/DGEBF v rozsahu 20 až 40 hmotnostních %. Zlepšení poměrného prodloužení ϵ semikrystalického polymeru je zřetelné při obsahu 20 až 60 hmotnostních % DGEBF ve fázi c krystalizace dle ISO 4897. Závěrem lze k tahovým vlastnostem říci, že při určitém obsahu krystalinity ve směsi tedy dochází ke zlepšení obou mechanických parametrů. Mírný zpevňující efekt krystalické fáze při obsahu krystalinity asi 3 až 10 % je v tomto případě evidentní.

UV stability 5 vybraných amorfni a semikrystalických vzorků z Tabulky 32 prokázaly, že krystalinita vnesená do směsi DGEBA/DGEBF semikrystalickou DGEBF má pozitivní vliv na UV stabilitu. Vysvětlení je vyšší hustota krystalické fáze epoxidové pryskyřice nežli hustota amorfni fáze. Krystalická fáze díky své lépe uspořádané vnitřní struktuře snadněji zadržuje světlo. Navíc v krystalické fázi jsou molekuly pevněji a tesněji uspořádány, kdežto v amorfni fázi jsou molekuly uspořádané volněji. Vazby molekul v amorfni fázi lze tedy snadněji rozrušit. Nejhorší výsledky UV stability byly pozorovány u vzorku č. 15, který obsahuje pouze amorfni DGEBF, tedy epoxidou pryskyřici na bázi bisfenolu F.

Provedené testy chemických odolností prokázaly, že se zvyšujícím se obsahem krystalinity klesají obecně chemické odolnosti výsledných nátěrových systémů.

Zjištěné hodnoty teplot skelného přechodu T_g vzorku č. 5, 11, 13, 14 a 15 z Tabulky 32 je zřejmé, že přítomnost krystalinity nemá na T_g zásadní vliv.

E. CELKOVÁ DISKUSE VÝSLEDKŮ

V rámci výzkumných prací prováděných při řešení této disertační práce byly vyvíjeny snahy o účinnější urychlení a zpomalení krystalizace, a byl sledován vliv krystalinity epoxidových pryskyřic na bázi bisfenolu A a bisfenolu F na výsledné parametry nátěrových systémů na bázi těchto pryskyřic. Tyto hmoty jsou využívány již při výstavbě jako preventivní ochrana, ale také při rekonstrukcích a opravách jako správkové a sanační hmoty a mohou plnit nejen funkci ochrannou, ale také estetickou a technickou, například jako průmyslové podlahy. [11]

Jedním z cílů byla analýza procesu krystalizace epoxidových pryskyřic a modifikovaných směsí. Tohoto cíle bylo dosaženo provedením souboru testů a analýz v rámci ETAPY I. Jako první bylo nutné účinně nasimulovat proces krystalizace, aby bylo možno relevantně porovnávat tendenci jednotlivých epoxidových pryskyřic a modifikovaných směsí ke krystalizaci. Zde bylo postupováno dle normy ISO 4895: Plasty – Tekuté epoxidové pryskyřice-Zjištění tendence ke krystalizaci.

Dále byl zjištěn stupeň krystalinity u vybraných vzorků výpočtovou metodou. DSC analýzou byla stanovena u zvolených vzorků křivka krystalizace. Dalším dílčím cílem byl výzkum možnosti zpomalit či urychlit účinně proces krystalizace. Tento cíl byl realizován v rámci ETAPY II. V ETAPĚ III byl řešen poslední dílčí cíl, a to analýza dopadu určitého stupně krystalinity epoxidové báze na výsledné parametry nátěru. Byly testovány jak mechanické parametry, tak i chemické a tepelné odolnosti přípravných nátěrových systémů na bázi epoxidových pryskyřic.

V teoretické části byly popsány vlastnosti a druhy základních vstupních surovin pro výrobu nátěrových systémů. Dále byla popsána technologie těchto nátěrových systémů z pohledu polymerace, formulace receptur, přípravy a aplikace. Detailně byly popsány možné technologie aplikace ochranných polymerních systémů dle prostředí využití a typů podkladní konstrukce a byly shrnuty nejčastější chyby, ke kterým při použití těchto materiálů dochází. [11] Celý jeden úsek teoretické části byl věnován popisu nukleace a krystalizačního procesu epoxidových pryskyřic.

V první etapě byly nejprve prostudovány teoretické podklady (současný stav problematiky, technické listy epoxidových pryskyřic, atd.), které byly následně podkladem pro vhodný výběr vstupních surovin, jež se staly nosnými v rámci této disertační práce. Byly vybrány epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A (DEGBA) a bisfenolu F (DGEBF), reaktivních a nereaktivních ředidel, tixotropních přísad a plniv. V dalším kroku byly dle normy ISO 4895 Plasty-Tekuté epoxidové pryskyřice-Zjištění tendence ke krystalizaci připraveny vzorky nejen čistých zvolených epoxidových pryskyřic, ale také jejich různých směsí, tzv. blendů, a zároveň i směsí s přísadami neepoxidových složek za účelem analýzy vlivu různých příměsí a typu směsí na tendenci ke krystalizaci. Celkem bylo naformulováno 36 receptur. Připravené vzorky byly po dobu 28 dnů podrobeny analýze tendenci ke krystalizaci dle ISO 4895. Z výsledků této analýzy bylo zjištěno, že nejochotněji krystalizuje epoxidová pryskyřice na bázi DGEBF. Oba vzorky DGEBF, CHS EPOXY 590 a DER 354, jako jediné dosáhly během 28 dní fáze krystalizace *c* dle ISO 4895. Další vzorky, které dosáhly alespoň fáze krystalizace *b* dle ISO 4895 byly epoxidové pryskyřice DGEBA a to DER 331 po 13 dnech, CHS EPOXY 520 po 12,5 dnech, CHS EPOXY 525 po 14,5 dnech a CHS EPOXY 510 po 23 dnech. Epoxidové pryskyřice DGEBF dosáhly fáze krystalizace *b* dříve a to CHS EPOXY 590 po 6 dnech a DER 354 po 4 dnech. Ani jeden vzorek DGEBA epoxidové pryskyřice nedosáhl do 28 dní od zahájení analýzy fáze krystalizace *c* dle ISO 4895.

Dále bylo zjištěno, že nízkomolekulární látky, tj. reaktivní i nereaktivní ředidla, nemají dle provedené analýzy tendence ke krystalizaci významný vliv na rychlost krystalizačního procesu či jeho iniciaci. Vliv plniv a tixotropních aditiv, obecně tedy pevných heterogenních částic systému, se projevil zejména v nižších koncentracích. Důvodem je, že pevné heterogenní částice v systému plní sice funkci krystalizačních jader, avšak pouze do určité koncentrace. Nad cca 30-40 hmotnostních % pevných heterogenních částic je jejich podíl v epoxidové matici tak vysoký, že začínají prostorově bránit skládání oligomerních řetězců molekul do krystalové struktury a tím krystalizační proces na jehož iniciaci se sami podílely zcela zásadně zpomalují.

Receptury s obsahem menších částic o velikosti do 63 μm jako, je pyrogenní silika, bentonit, baryt a jemná křemičitá moučka Dorsilit 12100, se do 28 dní od zahájení analýzy dostaly do fáze krystalizace *b* dle ISO 4895. Naopak plniva s obsahem větších částic nad 63 μm ani v jednom případě do 28 dní od zahájení testování se do fáze krystalizace *b* nedostaly.

Výsledky testů také prokázali vliv struktury povrchu plniva na rychlost krystalizace. Záměrně bylo do projektu zahrnuto plnivo s velmi jemnou povrchovou strukturou ve srovnání s ostatními plnivami. Tímto materiálem bylo plnivo na bázi odpadní suroviny autoskla. Velikost částic tohoto plniva je do 63 μm . Ostatní použité plniva a tixotropní aditiva při nižším dávkování s velikostí částic do 63 μm urychlila krystalizační proces do té míry, že u vzorků bylo dosaženo fáze krystalizace *b* do 28

dní od zahájení testů. Krystalizační proces vzorků s obsahem autoskla byl významně pomalejší. Důvodem je, že autosklo, a sklo obecně, má ve srovnání s oxidem křemičitým, barytem, jíly, apod. hladší povrchovou strukturu částic a to na lomových plochách. V důsledku této skutečnosti je efektivita částic skla jakožto krystalizačních jader výrazně nižší.

Potvrzena byla i závislost krystalizačního procesu, resp. rychlost nukleace, na velikosti měrného povrchu. Čím větší je měrný povrch heterogenní částice, tím rychlejší je nukleace. Vzorek č. 26 dle Tabulky 20 obsahuje pyrogenní siliku s měrným povrchem 200 m²/g a vzorek č. 27 dle Tabulky 20 obsahuje pyrogenní siliku s měrným povrchem 380 m²/g. U vzorku č. 27 byl pozorován rychlejší krystalizační proces. Do fáze krystalizace *b* se vzorek dostal o 4 dny dříve než vzorek č. 26.

U pryskyřic typu EnviPOX s menší ekologickou stopou byla zjištěna srovnatelná tendence ke krystalizaci jako mají klasické epoxidové pryskyřice DGEBA a DGEBF.

Po ukončení testů tendence ke krystalizaci byl u vybraných vzorků zjištěn stupeň krystalinity a DSC křivka.

Krystalinita vybraných vzorků byla stanovena výpočtovou metodou ze specifických hmotností. Pro účely této analýzy byla jako pevná (zkrystalizovaná) epoxidové pryskyřice použit vzorek spontánně zkrystalizované epoxidové pryskyřice DGEBF s obchodním názvem DER 354 a vzorek spontánně zkrystalizované epoxidové pryskyřice DGEBF s obchodním názvem CHS EPOXY 590. Dále byly vybrány vzorky č. 8 a 9 z Tabulky 20, jelikož jediné tyto vzorky dosáhly fáze krystalizace *b* a *c* dle ISO 4895, a byly k nim dostupné referenční vzorky spontánně zkrystalizované pryskyřice do fáze *c*. Krystalinita vzorků spontánně zkrystalizovaných pryskyřic byla vypočtena na 17 hmotnostních %, krystalinita vzorků č. 8 a 9 z Tabulky 20 ve fázi krystalizace *b* byla stanovena na 14,5% a krystalinita vzorků č. 8 a 9 z Tabulky 20 ve fázi krystalizace *c* byla stanovena na 17%

Analýza diferenční skenovací kalorimetrie byla provedena na dvou vzorcích epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu F, tj. DGEBF. Vybrán byl vzorek DER 354 amorfni a DER 354 pevný (spontánně zkrystalizovaný). Průměrná zjištěná hodnota enthalpie tání H_t krystalického vzorku DER 354 byla 6,3 J/g. Dále byl úspěšně experimentálně podložen teoretický předpoklad, že epoxidové pryskyřice nedosahují fáze úplné přeměny z amorfniho do krystalického stavu a tudíž, že absolutní enthalpie H_0 krystalické DGEBA a DGEBF je zcela abstraktní pojem a není tedy možno pro stanovení krystalinity použít metodu diferenční skenovací kalorimetrie.

Druhá etapa byla zaměřena na ovlivnění rychlosti krystalizačního procesu epoxidových pryskyřic. Byly vyvíjeny snahy jako o zpomalení, tak o urychlení krystalizačního procesu. Prvním krokem v rámci druhé etapy bylo studium odborné literatury a dle zjištěných informací byl následně proveden výběr nukleačních činidel a přísad pro zpomalení krystalizace. Poté byly na základě vybraných surovin naformulovány receptury pro zjištění tendence ke krystalizaci dle ISO 4895 – Tekuté epoxidové pryskyřice – Zjištění tendence ke krystalizaci. Celkem bylo vytvořeno 25 receptur. Receptury byly naformulovány tak, aby byla zjištěna tendence ke krystalizaci jak čistých epoxidových pryskyřic DGEBA i DGEBF, tak různých kombinací vybraných nukleačních činidel a látek teoreticky zpomalujících nukleační, resp. krystalizační, proces epoxidových pryskyřic. Postup zkoušky pro účely druhé etapy této disetrační práce byl částečně upraven. Úprava se týkala absence nukleačních činidel dle normy ISO 4895, změny frekvence vyhodnocování vzorků a prodloužení délky zkoušky z 28 dní na 120 dní v porovnání s první etapou.

Z výsledků této analýzy bylo zjištěno, že nejochotněji krystalizuje vzorek č. 8, který se již po 3 dnech dostal do fáze krystalizace *b* dle ISO 4895. Tento vzorek byl připraven metodou homogenní inokulace a byl vyhodnocen jako jednoznačně nejrychlejší a nejefektivnější způsob akcelerace krystalizace pryskyřice DGEBF. Další dva vzorky č. 5 a 6 připravené metodou heterogenní inokulace urychlily přechod DER 331 do fáze krystalizace *b* o 2 týdny. Fáze krystalizace *c* nebylo u těchto vzorků dosaženo. Homogenní inokulace se ukázala jako účinnější. Použitá nukleační činidla obsažená ve vzorcích č. 1, 2, 3 a 4 urychlila přechod DER 331 do fáze *b* krystalizace průměrně o 44,75 dne ve srovnání s referenčním vzorkem DER 331 č. 24. Do fáze krystalizace *c* se však žádný ze vzorků č. 1, 2, 3 a 4 nedostal ani po 120 dnech. Je tedy zřejmé, že inokulace homogenní i heterogenní jsou účinnější metody akcelerace krystalizačního procesu nežli přídavky zvolených nukleačních aditiv. Jako nejrychlejší způsob urychlení krystalizačního procesu se jeví způsob využitý při přípravě vzorku č. 8. Jedná se o homogenní inokulaci typu „microseeds“ aplikovanou na pryskyřici DGEBF. Po 28 dnech od naočkování (a při dodržení postupu jako v ETAPĚ II) je dosaženo fáze krystalizace *c* dle ISO 4895. V rámci třetí etapy byl tento způsob urychlení procesu krystalizace využit pro přípravu všech vzorků. Výhodou je, že výsledkem je čistá zkrystalizovaná pryskyřice DGEBF bez dalších příměsí, které mohou mít vliv na fyzikální parametry výsledného nátěrového systému.

Zpomalení krystalizačního procesu u nízkomolekulárních kapalin byl u některých vzorků patrný. Aromatické uhlovodíky s počtem deseti uhlovodíků v molekule (představitel skupiny aromatických uhlovodíků) a benzylalkohol (představitel skupiny alkoholů) neprokázaly retardardační efekt na krystalizační proces. Naopak představitelé skupiny cyklických uhlovodíků, ketonů, solventních naft a reaktivních ředidel prokázaly mírný retardační efekt.

Všechna použitá plniva prokázala mírný retardační efekt při vysokém obsahu 50 hmotnostních %. Efekt retaradce krystalizace směsí epoxidových pryskyřic na bázi DGEBA a DGEBF se ukázal být účinný od obsahu DGEBF 12,5 hmotnostních %.

Jako nejefektivnější způsob zpomalení procesu krystalizace se dle výsledků testů jeví postup použitý při přípravě vzorku č. 22. Jedná se o vzorek směsi DGEBA a DGEBF v poměru 75:25 hmotnostních dílů. Principem zpomalení je sterické bránění retězců DFEBA a DGEBF ve tvorbě krystalické struktury.

Ve třetí etapě V rámci ETAPY III bylo provedeno mnoho testů a analýz, které porovnávají jednotlivé vlastnosti amorfních a semikrystalických polymerních systémů na bázi epoxidových pryskyřic DGEBA a DGEBF.

Testovány byly nejprve parametry, které mají vliv na zpracovatelnost a aplikovatelnost směsi. Z výsledků stanovení viskozit rotačním viskosimetrem a z testů aplikovatelnosti vyplývá, že se zvyšujícím se obsahem epoxidové pryskyřice DGEBF ve fázi krystalizace *c*, dochází k významnému zvýšení viskozity celé směsi DGEBA/DGEBF a zároveň dochází ke zhoršování aplikovatelnosti vzorků.

Parametrem důležitým pro snadnou aplikaci nátěrového systému je doba zpracovatelnosti. Bylo zjištěno, že míra krystalinity vnesená do směsi DGEBA/DGEBF pomocí pryskyřice DGEBF o krystalinitě 17 %, nemá na dobu zpracovatelnost významný vliv. Epoxidové funkční skupiny zůstávají pro chemickou reakci stejně dostupné u amorfních i semikrystalických směsí epoxidových pryskyřic DGEBF.

Dále byly testovány parametry, které přímo definují výsledné užité vlastnosti nátěrových systémů. Vliv míry krystalinity na odolnosti v rázu nebyla pozorována. Ze zjištěných dat však vyplývá, že u amorfních i semikrystalických směsí DGEBA/DGEBF je horší rázová odolnost vzorků s obsahem DGEBF v intervalu 20 – 30 hmotnostních %. Při tomto obsahu DGEBF nemá polymerní síť ideální strukturu a hůře absorbuje, resp. rozkládá, vložené okamžité napětí. Tento výsledek koresponduje s výsledky tvrdosti Shore D. Výsledky testování tvrdosti Shore D lze shrnout tak, že tvrdost Shore D je u semikrystalických směsí vyšší než u směsí amorfních. Je zde však pozorovatelný mírný odklon od trendu u směsí s obsahem krystalinity kolem 5 %, kde byl zaznamenán pokles tvrdosti Shore D o 1 stupeň. Krystalinita cca 5% odpovídá obsahu DGEBF cca 30%.

Závislost odolnosti v obrusu na obsahu DGEBF v amorfních a semikrystalických směsích DGEBA/DGEB ukazuje, že tvrdidlem na bázi isoforondiaminu vytvrzený polymerní systém obsahující jako epoxidovou pryskyřici pouze DGEBF ve fázi krystalizace c dle ISO 4895 má nižší odolnost v obrusu než tentýž systém obsahující pouze amorfni DGEBF epoxidovou pryskyřici. Při obsahu DGEBF ve směsi DGEBA/DGEBF 10 – 20 hm.% je naopak z Grafu 6 viditelné, že krystalické verze těchto směsí mají lepší odolnost v obrusu nežli amorfni. Tento trend se změní při obsahu 30 hm.% DGEBF ve směsi DGEBA/DGEBF. Tomuto obsahu semikrystalické DGEBF odpovídá ~ 5 % krystalinita.

S výsledky koreluje výsledek tvrdosti Shore D i výsledek odolnosti v rázu. Bylo zjištěno, že u krystalických směsí DGEBA/DGEBF lze pozorovat mírný pokles tvrdosti Shore D kolem 5 % krystalinity (~20% DGEBF ve směsi DGEBA/DGEBF) a snížení odolnosti v rázu při obsahu DGEBF ve směsi DGEBA/DGEBF cca 20 až 30 hmotnostních %. Z výsledků tvrdosti Shore D, odolnosti v rázu a odolnosti v obrusu vyplývá, že při krystalinitě směsí epoxidových pryskyřic DGEBA/DGEBF kolem 5% dochází ke zhoršení těchto mechanických parametrů. Příčinou je polymerní struktura směsi DGEBA/DGEBF při obsahu cca 5% krystalinity.

Krystalinita a její vliv na adhezi finálních systému k podkladu byl zjištěn jen málo významný u kovového povrchu. Mírné zlepšení adheze lze pozorovat při 10 % krystalinitě u semikrystalických směsí aplikovaných na betonový podklad. Je zde patrný mírný trend zvýšení adheze o 0,5 až 1 MPa.

Z výsledků zkoušek odolnosti v tahu za ohybu a tlaku je zřejmé, že krystalinita kolem 5% zvyšuje jak pevnost v tlaku, tak pevnost v tahu za ohybu. Zlepšení spočívá v tom, že krystalické domény v epoxidové matici jsou schopny absorbovat postupně vkládané napětí. Ale naopak zhoršují absorpci okamžitého napětí, jak to bylo prokázáno z výsledků testů odolnosti v rázu a tvrdosti Shore D.

Z výsledků zkoušek tahových vlastností lze vypočítat snížení pevnosti v tlaku a také poměrného prodloužení ϵ při obsahu 20 až 30 hmotnostních % DGEBF v amorfni směsi DGEBA/DGEBF. Při obsahu DGEBF v intervalu 20 až 60 hmotnostních % je efekt obrácený. Ke zvýšení hodnot pevností v tlaku dochází při obsahu semikrystalické DGEBF ve směsi DGEBA/DGEBF v rozsahu 20 až 40 hmotnostních %. Zlepšení poměrného prodloužení ϵ semikrystalického polymeru je zřetelné při obsahu 20 až 60 hmotnostních % DGEBF ve fázi c krystalizace dle ISO 4897. Zpevňující efekt krystalické fáze při obsahu krystalinity asi 3 až 10 % je v tomto případě evidentní. Výsledky korelují s výsledky zkoušek pevnosti v tlaku a tahu za ohybu.

Výsledky testování mechanických parametrů směsí DGEBA/DGEBF pryskyřic vytvrzených tvrdidlem na bázi isoforondiaminu lze v obecné rovině shrnout tak, že

přítomnost krystalinity zvyšuje tvrdost polymeru nad hodnoty stejného amorfního polymeru. Výjimkou je obsah krystalinity kolem cca 5 %. Odolnosti v tahu a tlaku semikrystalického polymeru jsou nižší než pevnost v tlaku stejného amorfního polymeru. Výjimkou je opět přítomnost krystalinity kolem 5 %, při které se tahové i tlakové vlastnosti zlepšují nad hodnoty stejných amorfních vzorků, avšak nedosáhnou na hodnoty amorfních polymerů při ostatních koncentracích DGEBA ve směsi DGEBA/DGEBF. Výjimky v mechanickém chování semikrystalických polymerů na bázi DGEBA/DGEBF vytvrzených tvrdidlem na bázi isoforondiaminu lze vysvětlit tak, že při obsahu krystalických domén v koncentraci právě $\pm 5 \%$ jsou krystaly, resp. částice, DGEBF tak malé, že výsledný kompozit se nechová dle běžných pravidel chování kompozitu. Toto chování se oběhuje až při vyšší krystalinitě, kdy jsou krystaly větší a více se uplatňují jako výztuž ve finálním chování kompozitního systému. V případě malých krystalů (krystalinita cca 5%) se uplatňuje mechanické chování mezifáze mezi amorfni a krystalickou fází. Tato mezifáze je tvořena tvz. tie molekulami polymeru, které jsou částečně zakomponovány do krystalu, ale jejich větší část je amorfni. Při krystalinitě cca 5% tato mezifáze zabírá významně větší objem matrice nežli krystalická fáze. Mezifáze se však nechová ani jako amorfni fáze, ani jako fáze krystalická. Vlastnosti této mezifáze je větší sklon k deformaci, nežli je tomu u amorfni a krystalické fáze.

Zjištěné UV stability u 5 vybraných amorfni a semikrystalických vzorků ukázali, že přítomnost semikrystalické DGEBF ve směsi DGEBA/DGEBF má pozitivní vliv na UV stabilitu. Důvodem je vyšší hustota krystalické fáze epoxidové pryskyřice nežli hustota fáze amorfni. Krystalická fáze díky své lépe uspořádané vnitřní struktuře snadněji zadržuje světlo. Navíc v krystalické fázi jsou molekuly pevněji a tesněji uspořádané, kdežto v amorfni fázi jsou molekuly uspořádané volněji. Vazby molekul v amorfni fázi lze tedy snadněji rozrušit.

Provedené testy chemických odolností prokázali, že se zvyšujícím se obsahem krystalinity klesají obecně chemické odolnosti výsledných nátěrových systémů.

Naopak, DMA analýza vybraných vzorků z Tabulky 32 ukázala, že obsahkrystalinity nemá na teplotu skelného přechodu T_g směsi DGEBA/DGEBF vliv. Důvod je pravděpodobně ten, že maximálně bylo dosaženo krystalinity 17% směsi DGEBA/DGEBF. Ve vzorcích tedy výrazně převládá amorfni složka, která zcela udává systému teplotní odolnosti.

F. ZÁVĚR

V této disertační práci byl proveden poměrně rozsáhlý výzkum a vývoj v oblasti krystalice epoxidových pryskyřic a nátěrových systémů z nich vyrobených. Jednalo se o ochranné nátěry a povrchové materiály souvrství průmyslových podlah (stěrky) na epoxidové bezrozpuštědlové bázi.

Experimentální část disertační práce je rozdělena do tří etap. Jako první byly na základě provedených zkoušek v rámci první etapy stanoveny vstupní suroviny, které byly posléze podrobeny analýze zjištění tendence ke krystalizaci. Následně dle těchto výsledků byl stanoven stupeň krystalinity výpočtovou metodou a byla zjištěna DSC křivka vybraných vzorků. Poté bylo přistoupeno k druhé etapě, ve které byla ověřena možnost účinného zpomalení a zrychlení krystalizačního procesu. Ve třetí etapě bylo vycházeno z výsledků první a druhé etapy. Nejdříve byly naformulovány

receptury, dle kterých byly připravovány vzorky pro testování mechanických, chemických i tepelných odolností. Zkoušky byly vybrány tak, aby byly získány ucelené informace o vlivu stupně krystalinity na nátěrový systém.

Výzkum v oblasti krystalizace epoxidových nátěrových systémů s sebou přináší lepší orientaci v problematice krystalizace nátěrových systémů na bázi epoxidových pryskyřic a zlepšení stavu dosavadní znalostí. Kompaktní a přehledné informace o krystalizace epoxidových pryskyřic na bázi bisfenolu A a bisfenolu F jsou prakticky nedostupné. Tato práce je ucelenou introspekci do této problematiky, včetně postupu prací a vhodných norem.

Přínosem této práce je také nastínění možnosti urychlení či zpomalení procesu krystalizace epoxidových pryskyřic a nátěrových systémů z nich vyráběných včetně principu výběru nukleačních činidel a výsledků testů vybraných nejdostupnějších nukleačních činidel. Dále je zde podrobně popsán způsob zpomalení krystalizačního procesu směsí DGEBA/DGEBF, který je sice známý, avšak konkrétní závislost obsahu DGEBF na rychlosti krystalizace je údaj nedostupný. Tato informace má pro výrobce zásadní vliv. Otestovat tendenci ke krystalizaci je velmi časově náročné a zdouhavé. Správný poměr DGEBA/DGEBF zajistí výslednému systému dlouhou životnost. Zároveň však je nevhodné dávkování DGEBF nastavovat příliš vysoko z důvodu vysoké ceny DGEBF ve srovnání s DGEBA. Experimentální ověření optimálního dávkování DGEBF ve směsi DGEBA/DGEBF je velkým přínosem této disertační práce.

Zajímavým zjištěním je, že již při krystalinitě 8,5 % až 17 % je možno pozorovat vliv krystalické fáze na UV stabilitu výsledného polymeru. Obsah krystalinity v DGEBA/DGEBF směsi zlepšuje UV stabilitu polymeru zesíťovaného tvrdidlem na bázi isoforondiaminu.

Výsledky této práce detailně popisují různé mechanické, chemické i tepelné odolnosti amorfních a semikrystalických systémů DGEBA/DGEBF vytvrzených síťovadlem na bázi isoforondiaminu. Bylo zjištěno, že přítomnost krystalinity zvyšuje tvrdost a křehkost výsledného polymeru. Byla však zjištěna výjimka. Práce přináší cennou informaci o vlivu krystalinity kolem 5 % (až 10 % u některého typu mechanického namáhání) na mechanické parametry. Systém o krystalinitě cca 5 % obsahuje zejména malé krystaly. Systém s obsahem malých krystalů v malé koncentraci se nechová podle pravidel chování kompozitních materiálů, které se objevuje při krystalinitě cca 10 % a vyšší. V takovém systému se uplatňuje mechanické chování mezifáze mezi amorfní a krystalickou fází, která zabírá významně větší objem matrice nežli krystalická fáze. Tato mezifáze je tvořena tvz. tie molekulami polymeru, které jsou částečně zakomponovány do krystalu, ale jejich větší část je amorfní. Mezifáze se však nechová ani jako amorfní fáze, ani jako fáze krystalická. Vlastnosti této mezifáze je větší sklon k deformaci, nežli je tomu u amorfní a krystalické fáze. Z tohoto důvodu dochází při krystalinitě cca 5 % u sledovaných systémů k výkyvu stanovených mechanických parametrů.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] MANDELKERN L.: *Crystallization of polymers*. Volume 2. Cambridge University Press. Cambridge, 2004.
- [2] Spolek pro chemickou a hutní výrobu a.s., *Bezpečnostní list č.50460060*, Spolek pro chemickou a hutní výrobu a.s., Ústí nad Labem, 2007.
- [3] Spolek pro chemickou a hutní výrobu a.s., *Bezpečnostní list č.5046399500*, Spolek pro chemickou a hutní výrobu a.s., Ústí nad Labem, 2004.
- [4] ÚNMZ, ČSN EN 923+A1 *Lepidla-Termíny a definice*, Český normalizační Institute, Praha, 2008.
- [5] ČUNDERLOVÁ, V.: Nanočásticemi modifikované monolitické materiály pro bioanalýzu. Bakalářská práce, Brno, 2013. Masarykova univerzita. Fakulta přírodovědecká. Ústav biochemie.
- [6] KRATOCHVÍL B., ŠVORČÍK V., VOJTĚCH D.: Úvod do studia materiálů. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 2005. IBAN: 80-7080-568-4.
- [7] Technická univerzita Liberec. Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti. Dostupné na: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm>
- [8] MENŠÍK, M.: Vliv aditiv na vlastnosti epoxidových pryskyřic. Bakalářská práce, Zlín, 2008. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická. Ústav inženýrství nstitu.
- [9] VYHNÁNKOVÁ, M. *Testování účinnosti antibakteriálních přípravků na bázi Ag pro aplikace v polyuretanových a epoxidových systémech*. Brno, 2008. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů.
- [10] ZAHRADNÍK, L., TÝNOVÁ, E., KALOUSKOVÁ, H.; *Stabilní epoxidové pryskyřice z obnovitelných netradičních zdrojů – ekonomicky a ekologicky přijatelné řešení*, *Koroze a ochrana materiálu*, 49, 83–86, 2005
- [11] HODNÁ, J. *Výzkum a vývoj progresivních ochranných prostředků na vodorovné konstrukce s využitím odpadních surovin*. Brno, 2016. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Ústav technologie stavebních hmot dílců.
- [12] Vysoká škola chemicko – technologická Praha. *Sedimentační rychlost*. Dostupné na internetu <vydavatelství.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/sedimentacni_rychlost.html>
- [13] HODNÁ, J., VYHNÁNKOVÁ, M., PETRÁNEK, V. *Odborná zpráva o postupu jednotlivých prací a dosažených výsledcích za rok 2011*.
- [14] Technický list. Křemičité moučky Dorsilit. Dostupné na internetu: <http://www.chejn.cz/pdf/4_moucky.pdf>
- [15] Epotec Reactive Diluents. Dostupné na internetu: <<http://www.epotec.info/pro1.php?id=68>>
- [16] Slip and leveling AFCONA. Dostupné na internetu: <https://www.afcona.com.my/static.php?sTpl=slip>
- [17] Epoxy resin crystallization. Dostupné na internetu: <http://www.resinlab.com/images/resources/pdf/ResinCrystallization.pdf>
- [18] Technologie syntetické podlahy. Lena Chemical s.r.o. Dostupné na internetu: <http://lenachemical.com/soubory/files/technologie_syntetick%C3%A9_podlahy_.pdf>
- [19] Technický list IN-EPOX 2020_R0A3_170510. Dostupné na internetu: <http://www.in-chemie.cz/produkt/in-epox-2020/>

- [20] LINDAŘÍK, M., KINCL, J., ROTH, V., BRING, A. Epoxidové pryskyřice, SNTL, Praha 1959.
- [21] WETZEL, B., ROSSO, P., HAUPERT, F., FRIEDRICH, K.; *Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms*, Engineering Fracture Mechanics, Vydání 73, Strana 2375–2398, 2006.
- [22] LIDAŘÍK, M. A KOLEKTIV; *Epoxidové pryskyřice*, SNTL, Praha 1983
- [23] Crystallization of liquid epoxy resin. DOW. Dostupné na internetu: <<http://www.dowepoxy.com/>>
- [24] JUN YEON, L., JYONGSIK, J., SEUNG SANG, H., SOON MAN, H., KWANG UNG, K. ; *Synthesis and curing of liquid crystalline epoxy resins based on 4,4'-biphenol*, Elsevier, Svazek 39, Vydání 24, Strana 6121–6126, listopad 1998.
- [25] Studium kinetiky krystalizace. Dostupné na internetu: <http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_03.pdf>
- [26] Krystalizace. Termodynamické a strukturní předpoklady krystalizace. Dostupné na internetu: <<http://pol.vscht.cz/files/uzel/0011617/07+KAPITOLA+5.pdf?redirected>>
- [27] KRAJČÍK, L., *Kinetika krystalizace kopolymerů PP*. Brno, 2011. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů.
- [28] Dostupné na internetu <<https://cs.wikipedia.org/wiki/%C5%98edidlo>>
- [29] Dostupné na internetu < http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/tixotropie.html >
- [30] HEŘMÁNEK, P. *Možnosti využití siliky pro výrobu polymery modifikovaných malt*. Brno, 2015. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Ústav technologie stavebních hmot a dílců.
- [31] ROVNANÍKOVÁ, P., ROVNANÍK, P., *Stavební Chemie, Modul 2, Studijní opory VUT*, 2004.
- [32] Dostupné na internetu < <https://cs.wikipedia.org/wiki/Bentonit>>
- [33] Dostupné na internetu <<https://cs.wikipedia.org/wiki/Baryt>>
- [34] ISO 4895: Plastics-Liquid epoxy resins-Determination of tendency to crystallize. International Organization for Standardization, 2014.
- [35] ČSN EN ISO 2884-2: Nátěrové hmoty – Stanovení viskozity rotačním viskozimetrem Část 2: Vřetenový nebo kuličkový viskozimetr pracující za Specifikované smykové rychlosti. Český normalizační Institut, 2007.
- [36] ČSN EN ISO 868: Plasty a ebonit – Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore). Český normalizační Institut, 2003.
- [37] ČSN EN ISO 6272-2: Nátěrové hmoty – Zkoušky rychlou deformací (odolnost proti úderu) – Část 2: Zkouška padajícím závažím, malá plocha úderníku. Český normalizační Institut, 2012.
- [38] ČSN EN ISO 4624: Nátěrové hmoty – Odtrhová zkouška přilnavosti. Český normalizační Institut, 2017.
- [39] ČSN EN ISO 4892-3: Plasty – Metody vystavení plastů laboratorním zdrojům světla – Část 3: Fluorescenční UV lampy. Český normalizační Institut, 2014.
- [40] ČSN EN 1338: Betonové dlaždice – požadavky a zkušební metody. Český normalizační Institut, 2003.
- [41] ČSN EN 13892-2: Metody zkoušení potěrových materiálů – Část 2: Stanovení

- pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku. Český normalizační Institut, 2003.
- [42] ČSN EN ISO 527-1: Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 1: Základní Princip. Český normalizační Institut, 2012.
- [43] Základní stanovení chemické odolnosti. Vnitropodniková normy spol. IN-CHEMIE Technology s.r.o. Olomouc, 2017.
- [44] Aplikovatelnost směsi. Vnitropodniková normy spol. IN-CHEMIE Technology s.r.o. Olomouc, 2017.
- [45] Analýza doby zpracovatelnosti. Vnitropodniková normy spol. IN-CHEMIE Technology s.r.o. Olomouc, 2017.
- [46] Dostupné na internetu
<<https://www.aerosil.com/sites/lists/RE/DocumentsSI/Technical-Overview-AEROSIL-Fumed-Silica-EN.pdf>>
- [47] Technický list Křemičité moučky Dorsilit, verze 18-12-01. Chejn spol s r.o.
- [48] Dostupné na internetu
< <http://web.natur.cuni.cz/ugmnz/mineral/mineral/baryt.html>>
- [49] FITZERALD, P. M. D. and MADSEN, N. B. J.: J. Crystal Growth 76, 600, 1987
- [50] THALLER, C., EICHER, G., WEAVER, L. H., WILSON, E., KARLSSON, R. and JANSONIUS, J. N.: Methods Enzymol. 115, 132-135, 1985
- [51] Dostupné na internetu
<<https://is.muni.cz/el/1431/podzim2007/C1441/publikace/ch22s02.html>>
- [52] Materiál korund - technické informace. Pureceram, 2017.
- [53] Mastek – technické informace. KOLTEX COLOR, 2013.
- [54] Dostupné na internetu
< <http://www.velebil.net/mineraly/sadrovec>>
- [55] Bezpečnostní list CHS EPOXY 510, číslo dokumentu 50460060. Spolchemie. 2007.
- [56] Bezpečnostní list CHS EPOXY 520, číslo dokumentu 50460160. Spolchemie. 2007.
- [57] Bezpečnostní list CHS EPOXY 525, číslo dokumentu 50460010. Spolchemie. 2007.
- [58] Bezpečnostní list CHS EPOXY 590, číslo dokumentu 50463995. Spolchemie, 2007.
- [59] Bezpečnostní list EnviPOXY 520, číslo dokumentu 50463060. Spolchemie, 2010.
- [60] Bezpečnostní list EnviPOXY 525, číslo dokumentu 50463061. Spolchemie, 2010.
- [61] Bezpečnostní list EnviPOXY 530, číslo dokumentu 50463062. Spolchemie, 2010.
- [62] Technický list CHS EPOXY 510, číslo dokumentu 900280. Spolchemie, 2014.
- [63] Technický list CHS EPOXY 520, číslo dokumentu 900165. Spolchemie, 2014.
- [64] Technický list CHS EPOXY 525, číslo dokumentu 900166. Spolchemie, 2014.
- [65] Technický list CHS EPOXY 590, číslo dokumentu 700160. Spolchemie, 2014.
- [66] Technický list EnviPOXY 520, číslo dokumentu 600409. Spolchemie, 2017.
- [67] Technický list EnviPOXY 525, číslo dokumentu 600412. Spolchemie, 2017.
- [68] Technický list EnviPOXY 530, číslo dokumentu 600405. Spolchemie, 2017.
- [69] Product information DER 331, form No. 296-01408-1207X-TD. DOW, 2016.
- [70] Product information DER 354, form No. 296-01451-1200. DOW, 2016.
- [71] Bezpečnostní list Araldite DY-E/US, číslo dokumentu 3/28/2012. Huntsman, 2012.
- [72] Data sheet Epilox 13-18, revision 4/2015. Leuna Harze, 2015
- [73] Data sheet Araldite DY-E/US. Huntsman, 2004.
- [74] Safety data sheet Propylene carbonate. ThermoFischer SCIENTIFIC, 2017.

- [75] Bezpečnostní list Benzyl alcohol, verze 1.6. Sigma-Aldrich, 2005.
- [76] Bezpečnostní list Methylisobutylketon. MACH CHEMIKÁLIE, 2010.
- [77] Bezpečnostní list Solvesso 150, verze 2.0. Brenntag, 2014.
- [78] Safety data sheet Hydrocarbons, C9, aromatics, verze GHS 3.0. DHC, 2016.
- [79] WANG, Q.,JIANG.Y., LI .L, WANG P.,YANG Q., LI G. *Mechanical Properties, Rheology, and Crystallization of Epoxy-Resin-Compatibilized Polyamide Polycarbonate Blends: Effect of Mixing Sequences*. Journal of Macromolecular Science, Part B, Volume 51, 2012.
- [80] NEVILL G.E., ROSS C.A., *Dynamic compressive strength and failure of steel reinforced epoxy composites*, Journal of composite materials, Volume 5, Issue 3, 362-377, 1971.
- [81] YANG J., C Z., YANG G., FU S., YE L., *Simultaneous improvements in the cryogenic tensile strength, ductility and impact strength of epoxy resins by hyperbranched polymer*, Polymer, Volume 49, Issue 13-14, 2008.
- [82] ČSN EN ISO 527-2: Plasty - Stanovení tahových vlastností – Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty. Český normalizační Institut, 2012.
- [83] Bezpečnostní list Epilox P 13-18, verze 6. Leuna Harze, 2015.
- [84] D. LEICY, P.J. HOGG, *The effect of crystallinity in the impact properties of advanced thermoplastic composites*, Developments in the Science and Technology of Composite Materials, page 809-815, 1989.
- [85] R.B. RICHARDS, Polyethylene-structure, crystallinity and properties, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 1, page 370 – 376, 1951.
- [86] C. VASILE, M. PASCU, Practical Guide to Polyethylene, Rapra Technology Limited, Shropshire, 2005.
- [87] A.J. PEACOCK, *Handbook of polyethylene*, Marcel Dekker, New York, 2000.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

a	úhlová frekvence rotujícího tělesa
CAS	mezinárodní číselný kód chemické látky
d	průměr ok síta
D	maximální průměr ok síta
DGEBA	diglycidylether bisfenolu A
DGEBF	diglycidylether bisfenolu F
DMA	dynamická mechanická analýza
DSC	diferenční skenovací kolorimetrie
E.E.	epoxidový ekvivalent
E.I.	epoxidový index
E'	elastický modul
E''	imaginární část elastického modulu představující útlumovou nebo viskozitní složku
g	teoretická střední hodnota gravitačního zrychlení na povrchu Země
G_K	Gibsova energie krystalické fáze
G_L	Gibsova energie amorfní fáze
H.E.	hydroxylový ekvivalent
H_0	absolutní ethalpie krystalické fáze
H_K	ethalpie krystalické fáze
H_L	ethalpie amorfní fáze
H_T	ethalpie tání
k	konstanta přístroje
L	polovina délky hladiny obsahu horizontálně umístěné zkumavky
M	moment síly
M.H.	molekulová hmotnost
η	dynamická viskozita
η_K	viskozita kapaliny
r	poloměr (částice)
r_{kr}	kritický poloměr
RTG	rentgenová analýza
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
S_K	entropie krystalické fáze
S_L	entropie amorfní fáze
T	teplota
T_g	teplota skelného přechodu
T_m	teplota tání
UV	ultrafialové záření
w	množství plniva, které projde sítem
X	krystalinita
Δm	ztráta hmotnosti
ΔV	zmenšení objemu
μ	rychlost sedimentace

ρ	hustota = specifická hmotnost (částice, kapaliny)
ρ_a	hustota amorfni fáze
ρ_c	hustota krystalické fáze
ρ_K	specifická hmotnost kapaliny
ρ_R	hustota vzorku