



**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

**TEZE DIZERTAČNÍ PRÁCE**

SYLLABUS OF DOCTORAL THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Ing. Michaela Vyhnánková

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

doc. Ing. Jiří Bydžovský, CSc.

BRNO 2018

# OBSAH

<b>OBSAH</b> .....	<b>2</b>
<b>A. ÚVOD</b> .....	<b>4</b>
<b>B. TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>5</b>
1. SLOŽENÍ NÁTĚROVÝCH SYSTÉMŮ .....	5
2. TECHNOLOGIE NÁTĚROVÝCH SYSTÉMŮ .....	5
2.1. Základní rozdělení nátěrových systémů .....	5
2.1.1. Odolnost nátěru .....	5
2.1.2. Užité parametry .....	5
2.2. Správný návrh a správná realizace nátěrového systému .....	6
2.2.1. Faktory určující výběr nátěrového systému .....	6
2.2.1.1. Podklad, typy a vlastnosti .....	6
2.2.1.2. Druh dopravy a mechanického zatížení .....	6
2.2.1.3. Chemické zatížení .....	7
2.2.1.4. Metody čištění .....	7
2.2.1.5. Vyžadované bezpečnostní faktory .....	7
2.2.1.6. Vzhledové požadavky .....	7
2.2.1.7 Další .....	7
2.2.2. Podklad .....	7
2.2.3. Podmínky aplikace .....	7
3. KRYSTALIZACE .....	8
3.1. Morfologie .....	8
3.1.1. Amorfní polymery .....	9
3.1.2. Semikrystalické polymery .....	9
3.2. Termodynamické a strukturní předpoklady krystalizace .....	9
<b>C. CÍL PRÁCE</b> .....	<b>13</b>
<b>D. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>13</b>
4. POPIS JEDNOTLIVÝCH ETAP .....	13
4.1 ETAPA I – studium teoretických podkladů, výběr vzorků, zjištění tendence ke krystalizaci, stupně krystalinity, tvaru krystalu, atd. ....	13
4.2. ETAPA II - výzkum možnosti zpomalit či urychlit účinně proces krystalizace. ....	14
4.3. ETAPA III - analýza dopadu určitého stupně krystalinity epoxidové báze na výsledné parametry nátěru .....	15
5. POPIS PROVÁDĚNÝCH ZKOUŠEK .....	16
5.1. Zjištění tendence ke krystalizaci .....	16
5.2. Stanovení teploty krystalizace metodou DSC .....	17
5.3. Stanovení viskozity .....	17
5.4. Stanovení hustoty pyknometricky .....	17
5.5. Aplikovatelnost směsi .....	18
5.6. Analýza doby zpracovatelnosti .....	18
5.7. Stanovení tvrdosti .....	18
5.8. Odolnost proti úderu .....	18
5.9. Odolnost proti obrusu .....	19
5.10. Odtrhová zkouška přilnavosti .....	19
5.11. UV stabilita .....	19
5.12. Stanovení pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku .....	19
5.13. Stanovení tahových vlastností .....	19

5.14. Základní stanovení chemické odolnosti.....	20
5.15. Stanovení teploty skelného přechodu Tg .....	20
<b>6. VÝSLEDKY .....</b>	<b>21</b>
<b>7. ZÁVĚR .....</b>	<b>26</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....</b>	<b>27</b>
<b>CURRICULUM VITAE .....</b>	<b>29</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>31</b>

## 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 shopnosti 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). Zvětšováním tohoto teplotního intervalu se kinetické podmínky krystalizace stávají příznivějšími. [1]

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 epoxidových pryskyřic. Známý jsou zatím jen způsoby, jakými lze výskyt krystalizace epoxidové báze zpomalit. Krystalizační proces zatím není možno zcela zastavit. Faktorů, které přispívají k urychlení nebo naopak zpomalení krystalizačního procesu, je mnoho. V rámci optimalizace délky skladování nátěrové hmoty na epoxidové bázi je vhodné vzít v úvahu tyto faktory 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 o účinnější zpomalení a zrychlení procesu krystalizace, návrhy a ověření parametrů nátěrových hmot s určitou mírou krystalinity.

## B. TEORETICKÁ ČÁST

### 1. 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 na bázi bisfenolu A a bisfenolu F. K síťování epoxidových pryskyřic, resp. k adici na epoxidovou skupinu, jsou vhodné v podstatě všechny sloučeniny s pohyblivými vodíkovými atomy. Největší význam má vytvrzování polyaminy a anhydridy polykarboxylových kyselin. [4] Vzhledem ke skutečnosti, že epoxidové nátěrové hmoty jsou prakticky výhradně vytvrzovány polyaminovými síťovadly, byly do této práce zahrnuty právě epoxidové systémy vytvrzované polyaminy.

Jako plniv se obvykle využívá práškových materiálů jako baryt, křemičité moučky apod. Nátěrové systémy na bázi epoxidu jsou částicové kompozitní materiály.

### 2. TECHNOLOGIE NÁTĚROVÝCH SYSTÉMŮ

#### 2.1. 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 a podle dalších parametrů, ze kterých nejdůležitější jsou:

##### 2.1.1. Odolnost 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.).

##### 2.1.2. Užité parametry

- Hydrofobizace nebo penetrace, omezující částečně průnik kapalných médií do povrchu konstrukce.
- Nátěry, blokující průnik oxidu uhličitého a vody do povrchu konstrukce, zároveň dobře propustné pro vodní páru.
- Nátěry, blokující průnik plyných i tekutých médií do povrchových vrstev konstrukce, zvláště odolné vůči specifickým agresivním médiím ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ).
- Nátěry, blokující průnik plyných a kapalných médií do povrchu konstrukce, schopné překlenout statické, případně aktivní trhliny definované šířky.

Povrchové úpravy ve formě nátěru jsou nejnamáhanější část stavební konstrukce. Prudké změny teploty venkovního prostředí v průběhu denního cyklu, umocněné často přímým slunečním svitem, vyvolávají délkové změny povrchové vrstvy. Tím do ní a do styčné plochy s podkladem střídavě vnášejí smyková napětí,

neboť do podkladní vrstvy se přenese změna 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 je nutné 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 velikostí zrna a množstvím 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.

## **2.2. 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. [2]

### **2.2.1. 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.

#### *2.2.1.1. Podklad, typy a vlastnosti*

- a) beton – vyztřalý či nevyztřalý – 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.

#### *2.2.1.2. 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.

### 2.2.1.3. Chemické zatížení

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

### 2.2.1.4. Metody čištění

- a) smetákem
  - b) škrabkou
  - c) tlakovou vodou, parou atd.
  - d) jiným způsobem
- a intervaly v nichž bude podlaha čištěna

### 2.2.1.5. Vyžadované bezpečnostní faktory

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

### 2.2.1.6. Vzhledové požadavky

- a) standart průmyslové podlahy
- b) požadavek na zvýšený estetický vzhled [2]

### 2.2.1.7 Další

- očekávané rozpětí teplot, rychlé změny teplot.

## 2.2.2. 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.

Ochranné materiály je všeobecně možno použít na beton, dlažbu, teraco, kov, dřevo apod. [5]

## 2.2.3. 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 N/mm<sup>2</sup> a s pevností povrchových vrstev min 1,5 N/mm<sup>2</sup>. Betonový podklad musí být pevný bez volných částic, bez prachu či dalších znečištění jako staré nátěry, oleje, tuky, špína, atd. [3]

Doporučená teplota vzduchu a podkladu je obvykle minimálně +10°C a maximálně +30°C. Optimální teplota pro zpracování epoxidových nátěrových systémů je obvykle minimálně +15°C a maximálně +25°C. Maximální přípustná relativní vlhkost vzduchu se pohybuje v intervalu 70-85 %.

Podklad i nevytvrzená vrstva materiálu musí mít teplotu minimálně +3°C nad rosným bodem. [3]

### 3. KRYSTALIZACE

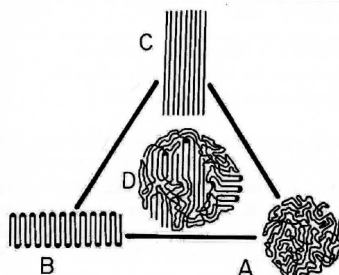
V současné době jsou vyvíjeny maximální snahy o zpomalení krystalizačního procesu. Známé jsou zatím způsoby, jakými lze výskyt krystalizace epoxidové báze pouze eliminovat. Krystalizaci zatím není možno zcela zabránit. Vlivů, které přispívají k urychlení nebo naopak zpomalení krystalizačního procesu, 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 nesnadno nasimulovat.

#### 3.1. 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 Obr. 1 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). [6]



Obr. 1. Schématické modely uspořádání polymerních řetězců.

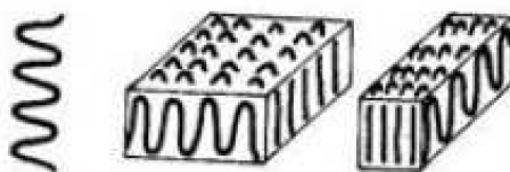


### 3.1.1. Amorfní polymery

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. [6]

### 3.1.2. Semikrystalické polymery

Makromolekula bez dlouhých postranních větví a objemných bočních skupin se do určité míry za vhodných podmínek může uspořádat. Vhodné podmínky pro její uspořádání (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 2) 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. 2. Schéma skládaných řetězců tvořících lamely.

### 3.2. 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  $\Delta G_V$  se skládá z části enthalpické a entropické:

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

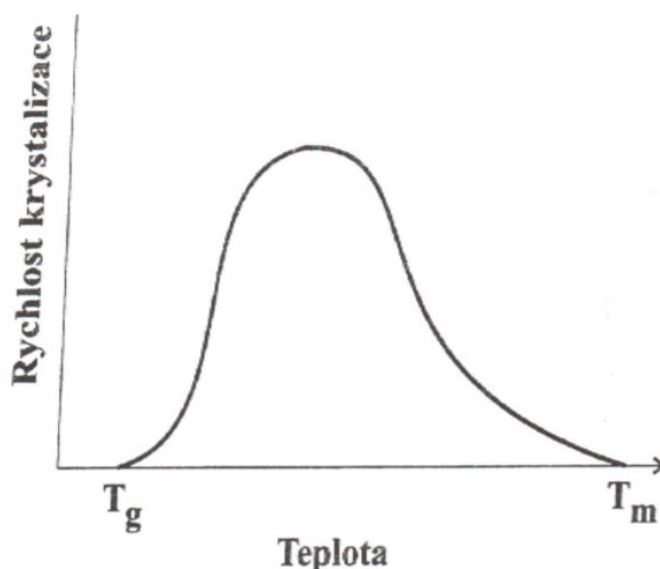
*Rov. 2. Rovnice krystalizační Gibsovy volné energie*

kde  $H_K$  je enthalpie krystalické fáze,  $H_L$  je enthalpie amorfní (kapalné) fáze,  $S_K$  je entropie krystalické fáze,  $S_L$  je entropie amorfní (kapalné) 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 veliká, neboť tato soustava nahodilých klubek může nabývat nejrůznějších vnitřních uspořádání. V krystalické mřížce jsou však molekuly znehybněny a musí být ke svým sousedům orientovány určitým požadovaným způsobem. Tato veliká uspořádanost krystalu je příčinou toho, že entropie krystalu  $S_K$  je menší než entropie kapaliny či polymerní taveniny. Krystalizační entropie ( $S_K - S_L$ ) 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. [7]

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. [8]



Obr. 3. Charakter závislosti rychlosti krystalizace polymerů na teplotě [8]

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.

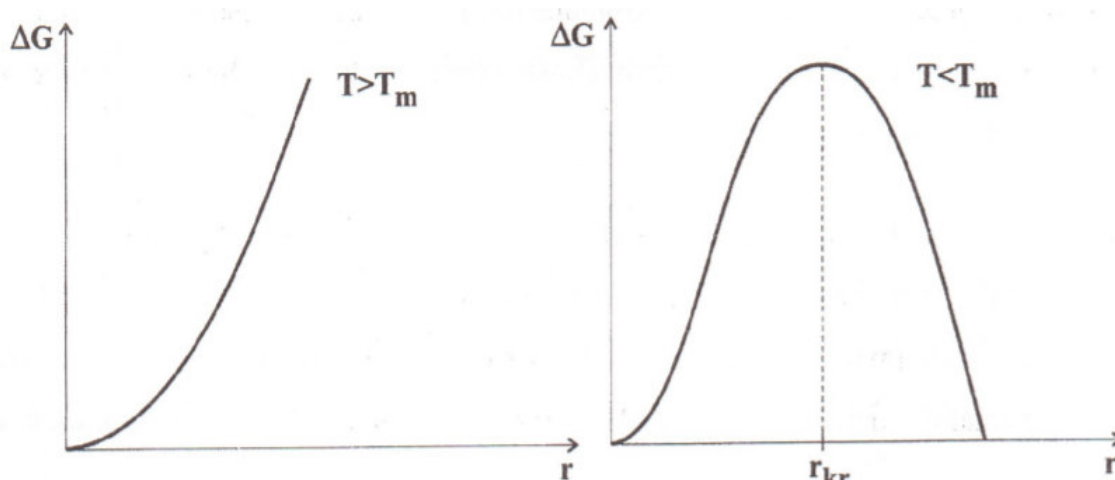
Při krystalizaci se molekuly uspořádávají pomocí tepelného pohybu tak, aby látka dosáhla termodynamické rovnováhy odpovídající okamžité teplotě. Dosažení rovnovážného stavu není okamžité, výrazně závisí na čase. Je-li však rychlost změny teploty větší než rychlostní konstanta ustavování rovnováhy, není 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 (amorfní) 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  $\Delta G$  závisí na velikosti krystalizačních zárodků.

Při teplotách nad teplotou tání  $T_m$  je hodnota  $\Delta G$  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  $\Delta G$  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. 4. Závislost volné entalpie systému na velikosti krystalizačního zárodku [8]

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. 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. Dendrity vznikají při rychlé krystalizaci. [6]

Dílní děje růstu krystalické fáze jsou: difúze polymerních segmentů k povrchu rostoucího krystalu, difúze segmentů odmítnutých krystalem od 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

Hlavním cílem této disertační práce je výzkum a vývoj dostupných možností účinnějšího urychlení a zpomalení krystalizace a zjištění ovlivnění parametrů nátěrových hmot přítomností určitého stupně krystalinity

Dílčím cílem je analýza procesu krystalizace epoxidových pryskyřic a modifikovaných směsí. Tohoto cílu 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. Dále byl zjištěn stupeň krystalinity u stanovených vzorků. Metodou DSC byla stanovena teplota tání a další parametry.

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

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

Disertační práce by měla pomoci 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 epoxidových pryskyřic. Dle 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

Experimentální část je rozdělena do několika na sebe navazujících etap, ve kterých jsou plněny různé 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.

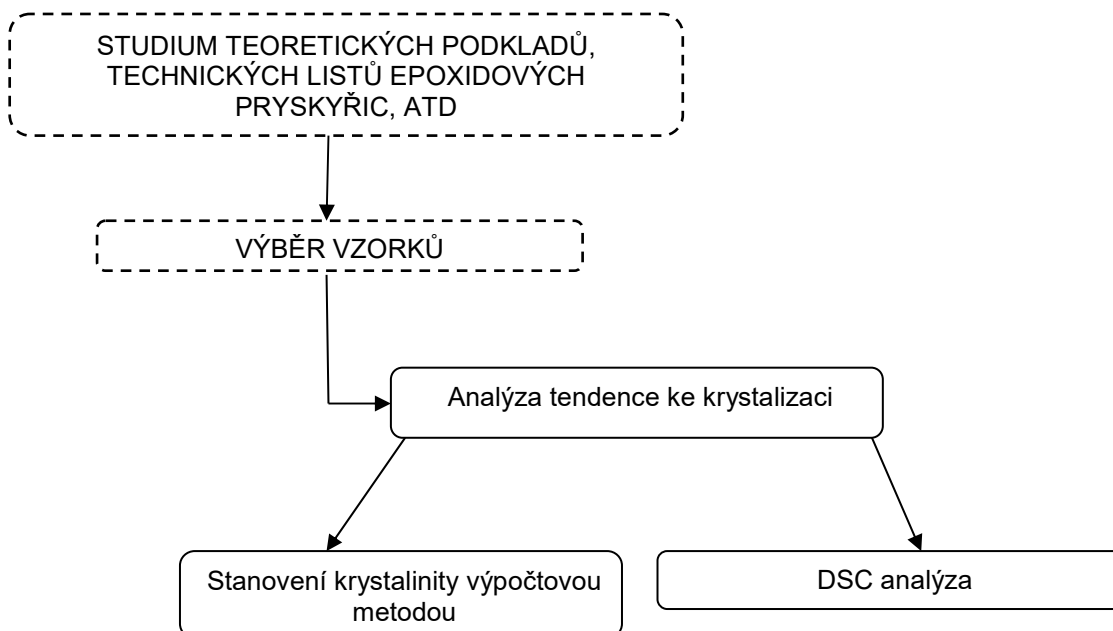
### 4. POPIS JEDNOTLIVÝCH ETAP

#### 4.1 ETAPA I – studium teoretických podkladů, výběr vzorků, zjištění tendence ke krystalizaci, stupně krystalinity, tvaru krystalu, atd.

V rámci ETAPY I byly vyhodnoceny 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 křivka

z diferenční scanovací analýzy (DSC). Účelem ETAPY I byla 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



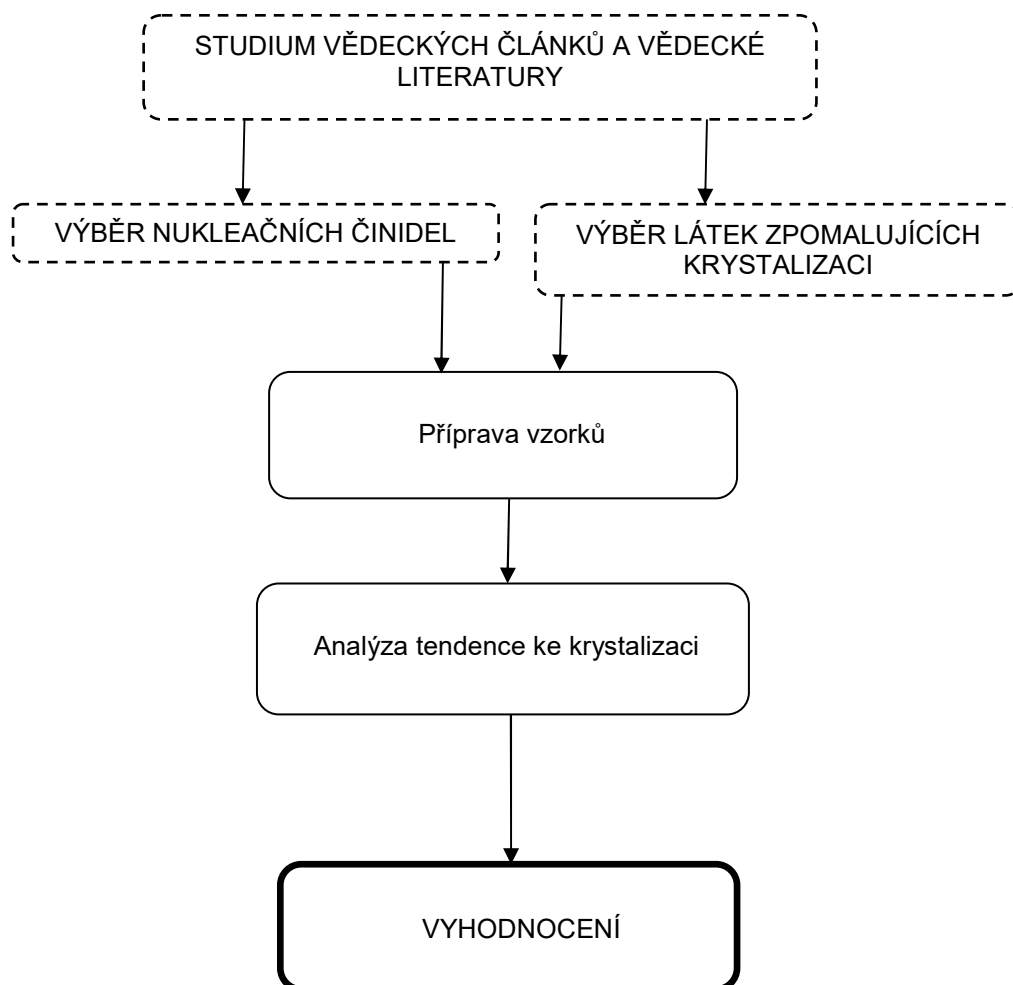
### 4.2. ETAPA II - výzkum možnosti zpomalit či urychlit účinně proces krystalizace

Proces krystalizace byl experimentálně urychlen přidávkem nukleačních přísad. Nukleace je proces, při kterém se v tavenině začínají utvářet zárodky, následně pak z těchto zárodků vznikají lamely a později i sférolity. [9] Krystalizace polymerů z neorientované taveniny probíhá běžně růstem sférolitů. [9] 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 polyhedralní útvary. [9] Heterogenní nukleace a její výskyt nastává, pokud látka (polymer) má v sobě obsaženy smáčitelné nečistoty. [9]

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. Dále byly prostudovány vědecké články a vědecká literatura, dle zjištěných informací byl následně proveden výběr vzorků

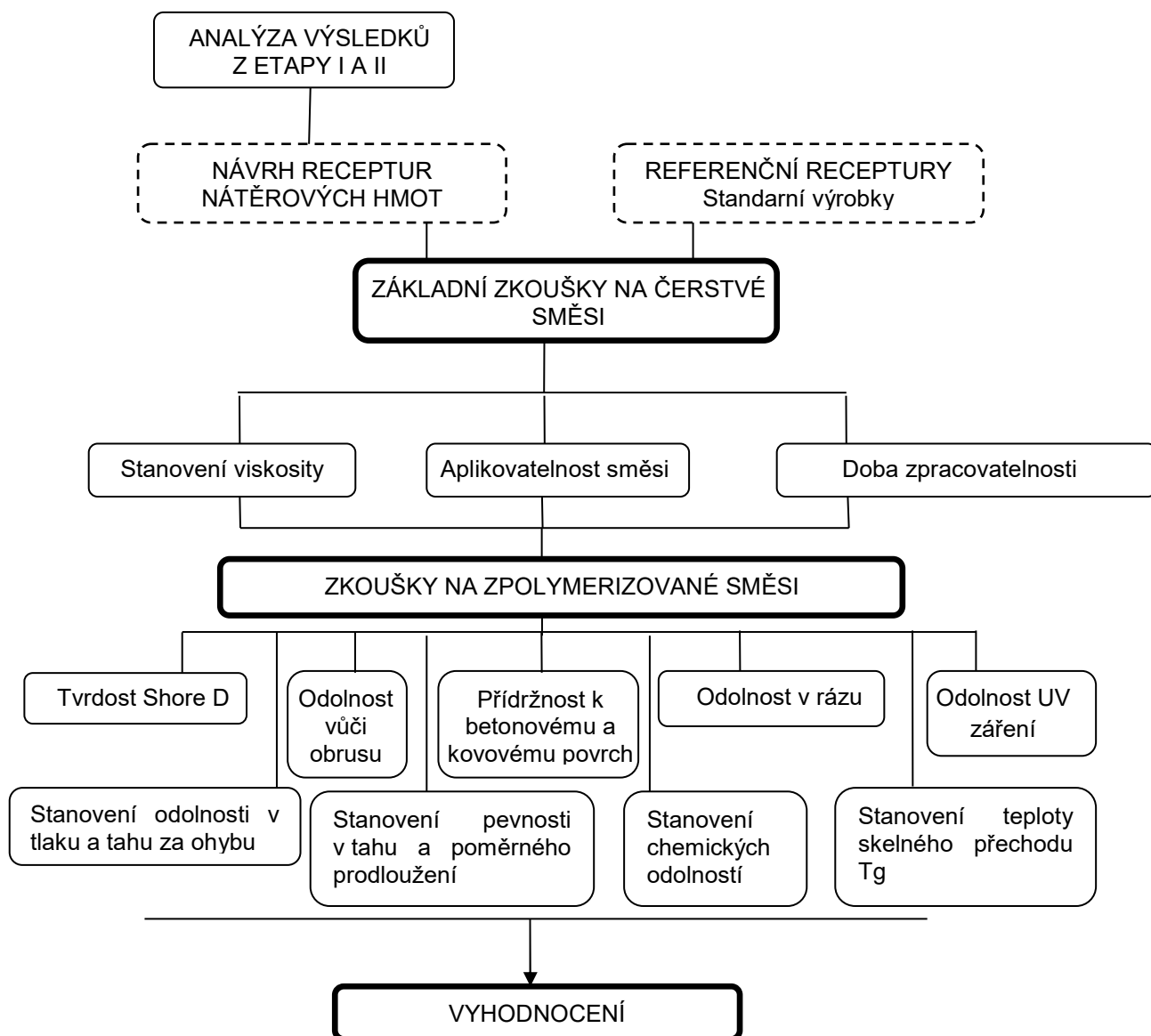
## Grafické znázornění ETAPA II



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

Na základě výsledků z ETAPY I a ETAPY II byly stanoveny receptury nátěrových hmot o variabilním složení vyrobené z epoxidových pryskyřic s různým stupněm krystalinity. Byly testovány jak mechanické, tepelné tak chemické odolnosti těchto nátěrových systémů. Estetické vlastnosti, jako například lesk nebo homogenita povrchu, nezůstaly opomenuty. V rámci ETAPY III byl 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. POPIS PROVÁDĚNÝCH ZKOUŠEK

### 5.1. 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. [11]

## 5.2 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. [10]

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 měřicí komory. [10] 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. [10]

Krystalizace je z fyzikálního pohledu procesem exotermním.

## 5.3. 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  $23 \pm 0,2$  °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,  $\omega$  je úhlová frekvence rotujícího tělesa,  $\eta$  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. [4,12]

## 5.4. 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  $\pm 5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$ . [9]

## 5.5. Aplkovatelnost 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<sup>2</sup>. 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. [20]

## 5.6. 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.

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. [21]

Teplota okolí musí být  $+20 \pm 2$  °C, aby nedocházelo k ovlivnění testu. [21]

Metodika zkoušky byla převzata z vnitropodnikové normy společnosti IN-CHEMIE Technology s.r.o. [21]

## 5.7. Stanovení tvrdosti

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. [13]

## 5.8. Odolnost 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. [14]

### **5.9. Odolnost proti obrusu**

Norma popisuje zkoušku dle ČSN EN 1338 Betonové dlaždice-Požadavky na zkušební metody – Odolnost proti obrusu dle Böhma, 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. [22]

### **5.10. Odtrhová zkouška přilnavosti**

Principem metody dle ČSN EN ISO 4624 Nátěrové hmoty-Odtrhová zkouška je, že se zkoušený produkt nebo nátěrový systém nanesě ve stejnoměrné tloušťce na rovinný zkušební vzorek stejné povrchové úpravy. Po zaschnutí / vytvrzení nátěrového systému jsou zkušební tělíska 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. [15]

### **5.11. UV stabilita**

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 projevují, 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. [16]

### **5.12. 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. [17]

### **5.13. 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.

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. [18]

#### 5.14. Základní stanovení chemické odolnosti

Chemická odolnost byla stanovena dle vnitropodnikové normy společnosti IN-CHEMIE Technology s.r.o. [19] 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) Je pořízen fotografický záznam.

Použité chemikálie:

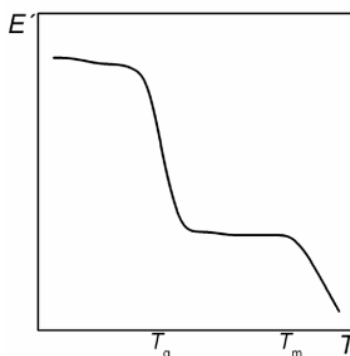
- 1) Aceton, technický
- 2) Benzín, technický
- 3) Voda, destilovaná
- 4) Olej, rostlinný
- 5) Pivo, světlý ležák
- 6) Víno, červené
- 7) Vodný roztok NaCl, nasycený
- 8) Vodný roztok NaOH, 50%
- 9) Vodný roztok HCl, 35%
- 10) Vodný roztok  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 50%
- 11) Vodný roztok ethanolu, 50% [19]

#### 5.15. 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  $E''$ . [10]

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. [10] 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 5), bodu měknutí a tání, mechanické ztráty v materiálu, tečení metodou krípu, stupeň krystalizace, míra orientace, bod zesíťování, stárnutí materiálu, a další. [10]



Obr. 5. Teplotní závislost z DMA měření. ( $T_g$ –teplota skelného přechodu,  $T_m$ –teplota tání,  $E'$ –elastický modul,  $T$ –teplota)

## 6. VÝSLEDKY

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. [5]

Jedním z cílů práce 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. [5] Celý jeden úsek teoretické části byl věnován popisu nukleace a krystalizačního procesu epoxidových pryskyřic.

V první etapě byly nejprve vyhodnoceny 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 pojiva - epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A (DEGBA) a bisfenolu F (DGEBF), reaktivních a nereaktivních ředidel, tixotropních přísad a plniva.

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. Dle ISO 4895 se stupeň krystalizace rozděluje do tří fází *a*, *b* a *c*. Kdy stupeň *a* označuje vzorek vůbec nebo jen velmi málo zkrystalizovaný. Stupeň *b* označuje vzorek zkrystalizovaný do té míry, že jsou výrazně ovlivněny reologické vlastnosti. A stupeň *c* označuje vzorek zkrystalizovaný tak, že se již nechová jako kapalina, ale jako pevná látka. 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 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 sami podílely zcela zásadně zpomalují.

Receptury s obsahem menších částic o velikosti do 63  $\mu\text{m}$  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 receptury s obsahem plniva větších částic nad 63  $\mu\text{m}$  ani v jednom případě do 28 dní od zahájení testování se do fáze krystalizace *b* nedostaly.

Výsledky testů také prokázaly vliv struktury povrchu plniva na rychlost krystalizace. Záměrně bylo do výzkumu v rámci disertační práce zahrnuto plnivo s

velmi jemnou povrchovou strukturou ve srovnání s ostatními plnivy. Tímto materiálem bylo plnivo na bázi odpadní suroviny autoskla. Velikost částic tohoto plniva je do 63  $\mu\text{m}$ . 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. 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 22 z disertační práce 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.

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 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 kalorimetrie byla provedena na dvou vzorcích epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu F, tj. DGEBF. Vybrán byl vzorek DER 354 amorfní 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 amorfního 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 jak 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) bylo dosaženo fáze krystalizace *c* dle ISO 4895. V rámci třetí etapy byl tento způsob urychlení procesu krystalizace následně 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 bylo u některých vzorků patrné. 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 směsi 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 retěžců 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 viskozimetrem 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 DGEBA/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%. Při tomto obsahu DGEBF se směsi DGEBA/DGEBF není polymerní struktura ideální pro absorpci okamžitého napětí, zejména pokud je část DGEBF v krystalické fázi.

Závislost odolnosti v obru na obsahu DGEBF v amorfních a semikrystalických směsích DGEBA/DGEBF 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 obru než tentýž systém obsahující pouze amorfni DGEBF epoxidovou pryskyřici. Při obsahu DGEBF ve směsi DGEBA/DGEBF 10 – 20 hm.% je naopak z Grafu 6 z disertační práce viditelné, že krystalické verze těchto směsí mají lepší odolnost v obru 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 rázu a odolnosti obru vyplývá, že při krystalinitě směsí epoxidových pryskyřic DGEBA/DGEBF kolem 5% dochází ke zhoršení mechanických parametrů. Příčinou je polymerní struktura směsi DGEBA/DGEBF, která není ideální pro absorpci okamžitého napětí. Při dalším nárůstu krystalinity dochází ke zlepšování odolnosti v obru.

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  $\epsilon$  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  $\epsilon$  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. Krystalické domény v matrici vytvrzené epoxidové pryskyřice jsou schopny absorbovat napětí vkládané postupně.

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 DGEBF ve směsi DGEBA/DGEBF. Výjimky v mechanickém chování semikrystalických polymerů na bázi DGEBA/DGEBF vytvrzených tvrdidlem na bázi isoforondiaminu lze vystělit 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 tzv. 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 ukázaly, 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 skruktuře 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.

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

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

## 7. ZÁVĚR

V této disertační práci byl proveden rozsáhlý výzkum a vývoj v oblasti krystalizace epoxidových pryskyřic a nátěrových systémů z nich vyrobených. Jednalo se o ochranné nátěry a povrchové materiály souvrství průmyslových podlah (stěrky) na epoxidové bezrozpouštědlové 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 připraveny 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 krystalizaci 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 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 doposud nedostupný. Tato informace má pro výrobce zásadní vliv. Otestovat tendenci ke krystalizaci je velmi časově náročné a zdlouhavé. 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 isofofondiaminu.

Výsledky této práce detailně popisují různé mechanické, chemické i tepelné odolnosti amorfních a semikrystalických systémů DGEBA/DGEBF vytvrzených síťovadlem na bázi isofofondiaminu. 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 tzv. 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] Technologie syntetické podlahy. Lena Chemical s.r.o. Dostupné na internetu: <[http://lenachemical.com/soubory/files/technologie\\_syntetick%C3%A9\\_podlahy\\_.pdf](http://lenachemical.com/soubory/files/technologie_syntetick%C3%A9_podlahy_.pdf)>
- [3] Technický list IN-EPOX 2020\_R0A3\_170510. Dostupné na internetu: <<http://www.in-chemie.cz/produkt/in-epox-2020/>>
- [4] MENŠÍK, M.: Vliv aditiv na vlastnosti epoxidových pryskyřic. Bakalářská práce, Zlín, 2008. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická. Ústav inženýrství.
- [5] 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 chemická. Ústav chemie materiálů.
- [6] KRAJČÍK, L., *Kinetika krystalizace kopolymerů PP*. Brno, 2011. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů.
- [7] Krystalizace. Termodynamické a strukturní předpoklady krystalizace. Dostupné na internetu: <<http://pol.vscht.cz/files/uzel/0011617/07+KAPITOLA+5.pdf?redirected>>
- [8] Studium kinetiky krystalizace Institutu. Dostupné na internetu: <[http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika\\_pol/FP1\\_lab\\_03.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP1_lab_03.pdf)>
- [9] KRATOCHVÍL B., ŠVORČÍK V., VOJTĚCH D.: Úvod do studia materiálů. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 2005. IBAN: 80-7080-568-4.
- [10] 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](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm)>
- [11] ISO 4895: Plastics-Liquid epoxy resins-Determination of tendency to crystallize. International Organization for Standardization, 2014.
- [12] 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.
- [13] ČSN EN ISO 868: Plasty a ebonit – Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore). Český normalizační Institut, 2003.
- [14] 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.
- [15] ČSN EN ISO 4624: Nátěrové hmoty – Odtrhová zkouška přilnavosti. Český normalizační Institut, 2017.
- [16] ČSN EN ISO 4892-3: Plasty – Metody vystavení plastů laboratorním zdrojům světla – Část 3: Fluorescenční UV lampy. Český normalizační Institut, 2014.
- [17] ČSN EN 13892-2: Metody zkoušení potěrových materiálů – Část 2: Stanovení pevnosti v tahu za ohybu a v tlaku. Český normalizační Institut, 2003.
- [18] ČSN EN ISO 527-1: Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 1: Základní Princip. Český normalizační Institut, 2012.

- [19] Základní stanovení chemické odolnosti. Vnitropodniková normy spol. IN-CHEMIE Technology s.r.o. Olomouc, 2017.
- [20] Aplikovatelnost směsi. Vnitropodniková normy spol. IN-CHEMIE Technology s.r.o. Olomouc, 2017.
- [21] Analýza doby zpracovatelnosti. Vnitropodniková normy spol. IN-CHEMIE Technology s.r.o. Olomouc, 2017.
- [22] ČSN EN 1338: Betonové dlaždice – požadavky a zkušební metody. Český normalizační Institut, 2003.

## CURRICULUM VITAE

### Osobní údaje:

Jméno a příjmení: Michaela Vyhnánková  
Datum a místo narození: 4. 4. 1984, Šternberk  
Stav: svobodná  
Trvalé bydliště: Dánská 953/3, 77900 Olomouc

### Dosažené vzdělání:

2010–dosud Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, doktorský studijní program, Obor: Fyzikální a stavebně materiálové inženýrství, Státní doktorská zkouška absolvována 23. 9. 2016

2006–2008 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů, získán titul inženýr

2003–2006 Univerzita Palackého Olomouc, Fakulta přírodovědecká, Obor: Aplikovaná chemie, získán titul bakalář

1999–2003 Střední zdravotnická škola Emanuela Pöttinga v Olomouci, Obor: Zdravotní laborant, ukončeno maturitou

### Pracovní zkušenosti:

2016–dosud IN-CHEMIE Technology s.r.o., jednatel, technický ředitel

2006–2016 Lena Chemical s.r.o., technický ředitel

### Publikační činnost:

[1] VYHNÁNKOVÁ, M.; HODUL, J.; BYDŽOVSKÝ, J. Issue of epoxy based coatings system crystallization and effect of partial crystallinity on mechanical parameters. In *CRRB - 19th International Conference on Rehabilitation and Reconstruction of Building 2017*. ISBN: 978-80-01-06347-7.

- [2] HODNÁ, J.; HODUL, J.; DROCHYTKA, R.; VYHNÁNKOVÁ, M. Utilization of waste glass in polymer concrete. In *Binders, Materials and Technologies in Modern Construction II. Materials Science Forum*. Switzerland: Trans tech publication, 2016. p. 171-177. ISBN: 978-3-03835-740-7. ISSN: 0255-5476.
- [3] HODNÁ, J.; HODUL, J.; DROCHYTKA, R.; VYHNÁNKOVÁ, M. Utilization of waste glass in polymer concrete. In *Binders, Materials and Technologies in Modern Construction II. Materials Science Forum*. Switzerland: Trans tech publication, 2016. p. 171-177. ISBN: 978-3-03835-740-7. ISSN: 0255-5476.
- [4] HODNÁ, J.; DROCHYTKA, R.; VYHNÁNKOVÁ, M. Study of Mechanical Properties of Protective Materials Using Waste Raw Materials. In *Proceedings of IASTEM Interantional conference*. Bhubaneswar, Indie: R. K Printers, 2015. p. 8-11. ISBN: 978-93-85832-36-9.
- [5] KOSÍKOVÁ, J.; DOHNÁLKOVÁ, B.; VYHNÁNKOVÁ, M. Polymer industrial floors - the possibility of using secondary raw materials from solar panels. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2014, vol. 8, no. 6, p. 482-485. ISSN: 1307-6892.
- [6] HODNÁ, J.; VYHNÁNKOVÁ, M.; PETRÁNEK, V. Research into the possibilities of using waste materials in newly developed industrial polymer floorings. *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 2014, no. 864-867, p. 597-600. ISSN: 1022-6680.
- [7] KOSÍKOVÁ, J.; DOHNÁLKOVÁ, B.; VYHNÁNKOVÁ, M. Polymer industrial floors - the possibility of using secondary raw materials from solar panels. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2014, vol. 8, no. 6, p. 482-485. ISSN: 1307-6892.
- [8] KOSÍKOVÁ, J.; VYHNÁNKOVÁ, M. *Basic characteristics of an appropriate waste fillers for solvent free and water-borne industrial polymer floors and their utilization*. Civil Engineering, Abstracts 3rd Annual International Conference on Civil Engineering. Athény, Řecko: Athens Institute for Education and Research, 2013. p. 29-29. ISBN: 978-960-9549-58-5.
- [9] KOSÍKOVÁ, J.; VYHNÁNKOVÁ, M. VÝZKUM MOŽNOSTÍ VYUŽITÍ ODPADNÍCH MATERIÁLŮ DO NOVĚ VYVÍJENÝCH POLYMERNÍCH PRŮMYSLOVÝCH PODLAH. In *Sborník anotací konference Juniorstav 2013*. Brno: 2013. s. 1-7. ISBN: 978-80-214-4669-4.
- [10] BARNAT, J.; BAJER, M.; VYHNÁNKOVÁ, M. Bond strength of chemical anchor in high-strength concrete. *Procedia Engineering*, 2012, vol. 40, no. 2012, p. 38-43. ISSN: 1877-7058.
- [11] VYHNÁNKOVÁ, M.; PETRÁNEK, V.; KOSÍKOVÁ, J. Problematika podlah odvádějících elektrostatický náboj z jejich povrchu. In *JUNIORSTAV 2012, Sborník anotací*. Brno: Vysoké učení technické Brno, 2012. s. 1-5. ISBN: 978-80-214-4393-8.

[12] KOSÍKOVÁ, J.; VYHNÁNKOVÁ, M. Characteristics of the basic characteristics of an appropriate waste fillers for solvent free and water-borne industrial polymer floors. In *WTA Schriftenreihe*. Brno: CERM Brno, 2011. p. 346-353. ISBN: 978-3-937066-21-9.

[13] VYHNÁNKOVÁ, M.; PETRÁNEK, V.; KOSÍKOVÁ, J. PROBLEMATIKA PODLAH ODVÁDĚJÍCÍCH ELEKTROSTATICKÝ NÁBOJ Z JEJICH POVRCHU. In *Podlahy a povrchové úpravy 2012*. Praha: 2011. s. 77-82. ISBN: 978-80-260-0166-9.

[14] VYHNÁNKOVÁ, M.; PETRÁNEK, V.; KOSÍKOVÁ, J. Problematika navrhování a realizace podlahových souvrství přemostujících trhliny. In *Sborník přednášek. Sanace betonových konstrukcí*. Brno: Nosova tiskárna, 2011. s. 123-127. ISSN: 1211-3700.

## **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 resin based coating systems.