

Vytvrzování reaktoplastických hybridních systémů

Bc. Vilém Galbavý

Diplomová práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Vilém GALBAVÝ

Osobní číslo: T09612

Studijní program: N 2808 Chemie a technologie materiálů

Studijní obor: Inženýrství polymerů

Téma práce: Vytvrzování hybridních reaktoplastických systémů

Zásady pro vypracování:

- 1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma**
- 2. Přípravte vzorky UV – síťovatelných systémů reaktoplastů**
- 3. Proveďte analýzu kinetiky síťování s ohledem na délku a intenzitu osvětlení UV zářením**
- 4. Vyhodnoťte a diskutujte dosažené výsledky**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. MATYJASZEWSKI, K.; DAVIS, T., Handbook of radical polymerization. Canada : Wiley - interscience, 2002. 920 s., ISBN 9780471220459

2. KOLESKE, J. V., Radiation curing of coatings. West Conshohocken : ASTM International, 2002. 244 s., ISBN 9783866309074

3. FINK, J. K., Reactive polymers fundamental and applications - a concise guide to industrial polymers, ISBN 0815515154

4. Časopisecké publikace dostupné v databázích prostřednictvím Knihovny UTB

Vedoucí diplomové práce:

doc. Dr. Ing. Vladimír Pavlínek
Centrum polymerních materiálů

Datum zadání diplomové práce:

11. února 2011

Termín odevzdání diplomové práce:

30. května 2011

Ve Zlíně dne 11. února 2011

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá charakterizací vstupních podmínek pro vytvrzování UV zářením akrylátových systémů o různé funkčnosti a hybridních systémů. Hybridní systémy složené z jednofunkčního akrylátu a 2 druhů epoxidů, byly vytvrzovány postupně jak UV zářením (akrylát) tak tepelně (epoxid). Kinetika vytvrzování byla sledována a vyhodnocována metodou DSC s využitím zdroje UV záření.

Klíčová slova: akrylát, ultrafialové záření, vytvrzování, entalpie reakce, intenzita záření, doba osvitů

ABSTRACT

This thesis deals with the characterization of input conditions for UV curing of acrylate systems with diverse functionality and hybrid systems. Hybrid systems consisting of one kind of monofunctional acrylate and two kinds of epoxide were cured gradually by both UV light (for acrylate) and by heat (for epoxide). Kinetics of curing was observed and evaluated by the DSC method using UV irradiation source.

Keywords: acrylate, ultraviolet radiation, curing, reaction enthalpie, radiation intensity, exposure time

Na tomto místě bych chtěl poděkovat vedoucímu diplomové práce doc. Dr.Ing. Vladimíru Pavlínkovi za pomoc, odborné rady a získávání informací při řešení práce. Ing. Richardu Pavlicovi, PhD a Ing. Dagmar Kamenářové za pomoc při řešení praktické části. Ing. Tomáši Sedláčkovi Ph.D. za technickou asistenci a seznámení s DSC. Rodině za podporu při studiu.

Příjmení a jméno:

Obor:

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

OBSAH

ÚVOD.....	10
I TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1 REAKTOPLASTICKÁ MATRICE.....	12
1.1 AKRYLÁTOVÉ POLYMERY VYTVRDI TELNÉ UV ZÁŘENÍM.....	12
1.2 AKRYLÁTOVÉ MONOMERY.....	14
1.2.1 Monofunkční akryláty.....	14
1.2.2 Multifunkční akryláty.....	14
1.3 AKRYLÁTOVÉ OLIGOMERY.....	15
1.3.1 Epoxy akryláty.....	15
1.3.1.1 Aromatické dvoufunkční epoxy akryláty.....	15
1.3.1.2 Akrylované epoxy akrylátové oleje.....	16
1.3.1.3 Epoxy novolakové akryláty.....	16
1.3.1.4 Alifatické epoxy akryláty.....	16
1.3.2 Urethanové akryláty.....	16
1.3.2.1 Chemická struktura a příprava.....	17
1.3.2.2 Parametry ovlivňující vlastnosti uretanových akrylátů.....	20
1.3.3 Polyesterové akryláty.....	22
1.3.4 Polyetherové akryláty.....	22
1.4 EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE.....	23
1.4.1 Příprava epoxidových pryskyřic.....	23
1.4.2 Vytvrzování epoxidových pryskyřic.....	25
1.4.2.1 Homopolymerace.....	26
1.4.2.2 Fotopolymerace.....	26
1.4.2.3 Vytvrzování tvrdidly.....	27
2 RADIKÁLOVÁ POLYMERACE.....	30
2.1 INICIACE.....	31
2.1.1 Termická iniciace.....	31
2.1.2 Světelná iniciace.....	32
2.1.3 Iniciace cizím radikálem.....	32
2.1.4 Redox iniciace.....	33
2.2 PROPAGACE.....	33
2.3 TERMINACE.....	34
2.3.1 Rekombinace.....	34
2.3.2 Disproporcionace.....	34
2.3.3 Transfer.....	35
2.4 RETARDACE A INHIBICE.....	35
3 HYBRIDNÍ SYSTÉM.....	36
3.1 VYTVRZOVÁNÍ UV ZÁŘENÍM.....	36
3.1.1 Kinetika vytvrzování akrylátů UV zářením.....	37
3.2 TEPELNÉ VYTVRZOVÁNÍ.....	39
3.2.1 Kinetika tepelného vytvrzování epoxidů.....	39
4 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIOMETRIE.....	43
II PRAKTICKÁ ČÁST.....	45

5	VYTYČENÉ CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	46
6	MATERIÁLY, METODIKA A INSTRUMENTACE	47
6.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	47
6.1.1	Monomery a oligomery	47
6.1.1.1	2 – Fenoxylethyl akrylát SR 339	47
6.1.1.2	Ethoxylovaný trimethylol propan triakrylát SR 454.....	47
6.1.1.3	Dipentaerythritol pentaakrylát SR 399	48
6.1.1.4	CHS - Epoxy 510	48
6.1.1.5	Epikote E246 (Epilox T 19-34/700)	48
6.1.2	Tvrdidla	49
6.1.2.1	Irgacure 819 - BAPO	49
6.1.2.2	Dikyandiamid – DICY	49
6.1.2.3	Bismočovina – Amicure UR2T	50
6.1.2.4	Bortrifluor - 2,4- dimetylanilin komplex 50 % v 1,4-butandiolu – BF ₃ komplex 50	
6.2	DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE	50
6.3	PŘÍPRAVA A MĚŘENÍ VZORKŮ.....	51
7	VÝSLEDKY A DISKUZE	53
7.1	VLIV VSTUPNÍCH PARAMETRŮ NA REAKČNÍ TEPLO	53
7.1.1	Vliv času.....	53
7.1.2	Vliv intenzity.....	63
7.1.3	Vliv hmotnosti.....	71
7.2	HYBRIDNÍ SYSTÉMY	80
	ZÁVĚR	87
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	89
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	92
	SEZNAM OBRÁZKŮ	93
	SEZNAM TABULEK	96

ÚVOD

V dnešní době, kdy je kladen veliký důraz na snižování nákladů a nenáročnost výrobních podmínek, nachází UV zářením vytvrditelné materiály stále větší uplatnění. Výhodou těchto materiálů je kromě jejich snadné dostupnosti a nízké ceně právě hlavně zjednodušení výrobních podmínek, kdy je složitý tepelný proces vytvrzování nahrazen vytvrzováním světelným, které je rychlejší a mnohem jednodušší jak na provedení, tak na dodanou vstupní energii. UV vytvrditelné materiály tak našly uplatnění jak ve svojí čisté podobě, tak ve směsích s jinými materiály a rozšířily tak široké spektrum hybridních materiálů.

Hybridními systémy lze díky kombinaci vhodných vstupních surovin dosáhnout nových vlastností. Hybridních materiálů neustále přibývá díky rozsáhlým možnostem kombinací různých vlastností. Jednou z kombinací hybridních materiálů je kombinace dvou polymerů schopných vytvářet trojrozměrnou zesíťovanou strukturu jako jsou například světlem vytvrditelné akrylátové monomery a oligomery s teplem vytvrditelnými epoxidy.

Náplní této práce je zjistit, jak ovlivňují vstupní podmínky vytvrzování čistých akrylátů a srovnat jejich chování v hybridním systému ve směsi s teplem vytvrditelnými epoxidovými pryskyřicemi.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 REAKTOPLASTICKÁ MATRICE

Reaktoplasty, dříve známé pod názvy termosety, duromery, duroplasty, jsou zesíťované polymery, které vytvářejí prostorovou trojrozměrnou síť. Zesíťování nastává až po tváření plastu vlivem teploty a tlaku, ozáření, někdy působením katalyzátorů. Jakmile je zesíťování dokončeno, není další tváření možné. Husté příčné zesíťování se také nazývá vytvrzování. [1]

Vytvrzování pryskyřic je proces, ve kterém se pomocí chemických reakcí převádějí nízkomolekulární, rozpustné a tavitelné monomery a oligomery na netavitelné a nerozpustné polymery, které mají převážně trojrozměrnou strukturu. Pryskyřice dosahují po vytvrzení řady nových vlastností, jako jsou mechanická pevnost, „kaučukovitá“ elasticita, rozměrová stabilita, tepelná odolnost apod., které jsou pro většinu aplikací nezbytné. [2]

1.1 Akrylátové polymery vytvrditelné UV zářením

V poslední době stále více vzrůstá význam akrylových polymerů v technice i v jiných oborech. Jejich použití se dnes zdaleka neomezuje již jen na organické sklo, známé jako plexisklo nebo Umaplex, nýbrž s rozšiřující se výrobou přicházejí na trh stále nové materiály na bázi akrylových polymerů, ať jako lisovací hmoty pro zpracování vstříkáním a vytlačováním, nebo ve formě vodných latexů — hledaných látek pro úpravu vláken, textilu, papíru, usní nebo pojiv pro nátěrové hmoty. [2] [3]

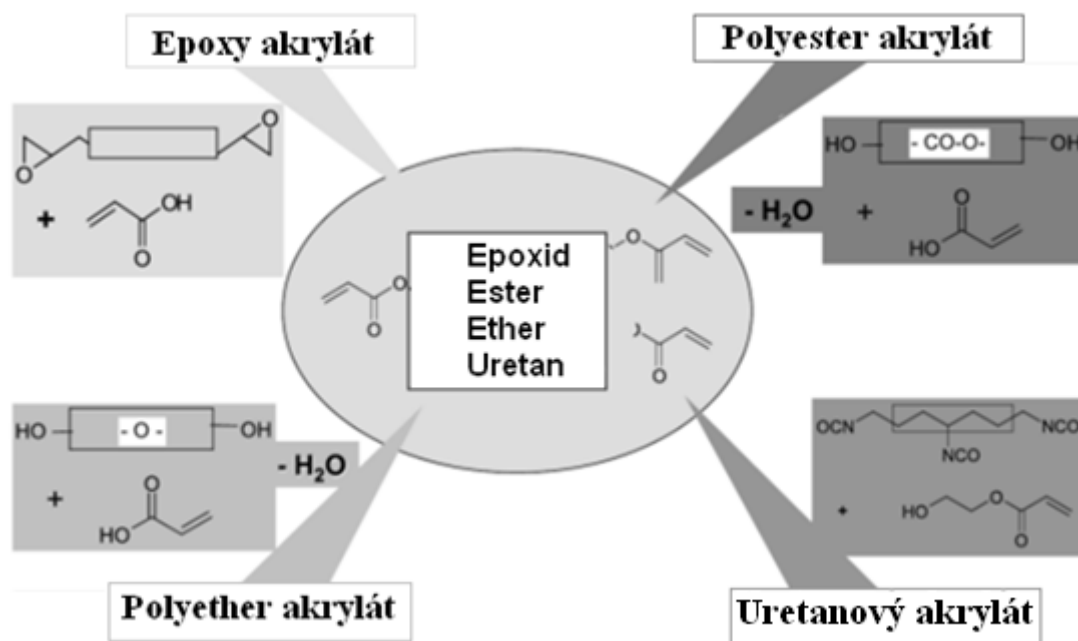
Ve všech oborech se akrylové hmoty uplatňují převážně pro své dobré optické vlastnosti, výbornou propustnost světla, stálost a odolnost proti vlivům povětrnosti, mnohdy i bez zřetele na svou vyšší cenu ve srovnání s jinými podobnými materiály. [2]

Akrylátové polymery se získávají interakcí vícemocných alkoholů, fenolů a kyseliny akrylové. Řadí se sem polymery kyseliny akrylové, metakrylové, jejich esterů a řada odpovídajících kopolymerů. Přehled akrylátů je vidět na Obr. 1. Kyselina akrylová, $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, je důležitým stavebním blokem v chemickém průmyslu. Přítomnost jedné nebo více izolovaných dvojných vazeb zapříčiňuje jejich vysokou reaktivitu. Molekula kyseliny akrylové obsahuje obojí, jak nenasycenou část, kde může být spuštěna radikálová polymerace, tak karboxylovou skupinu, která může reagovat s velkým množstvím různých reaktivních skupin. Vlastnosti vyrobených akrylátových polymerů jsou závislé na čistotě vstupních surovin, přiváděných do reakce. Pro dosažení požadovaných vlastností materiálu je možné modifikovat komponenty například smícháním kyseliny akrylové s alifatickými

nebo aromatickými dvojsytnými kyselinami. Výsledkem jsou akrylátové polymery s rozdílným chováním a strukturou. [4] [5]

Akryláty jsou základními stavebními materiály pro průmysl, kde dochází k vytvrzování volnou radikálovou polymerací. Ethylénová nenasycená složka ve struktuře je vhodná pro radikálovou polymeraci s velkým množstvím fotoiniciátorů generujících volné radikály po ozáření. Základní struktura akrylátů je vidět na Obr. 2, kde R je vodík pro akryláty a metylová skupina pro methakryláty. Akryláty polymerují mnohem lépe než methakryláty. Pro vytvrzování akrylátů zářením se používají různé typy lišící se ve svojí struktuře.

- Mono a multifunkční monomery
- Epoxy akryláty
- Urethanové akryláty
- Polyesterové akryláty
- Polyetherové akryláty [6] [7] [8]



Obr. 1 Přehled akrylátů vytvrditelných UV zářením [7]



Obr. 2 Základní struktura akrylátového monomeru [6]

1.2 Akrylátové monomery

1.2.1 Monofunkční akryláty

Monofunkční akryláty jsou hlavní pro tvorbu systému vytvrditelných radikálovou polymerací. Monofunkční monomery obsahují jednu akrylátovou dvojnou vazbu na molekulu. Monofunkční akryláty mají nízkou viskozitu a fungují tedy ve směsi jako reakční rozpouštědlo. Poskytují dostatečné snížení viskozity, které vede ke zlepšení vlastností pro aplikaci ve výrobě. Snižují hustotu vzniklé sítě, výsledkem je pružný materiál s lepší adhezí. Nevýhodou jejich použití je snížení rychlosti vytvrzování, díky malému obsahu reaktivních skupin, a možný obsah nevytvrzeného monomeru ve výrobku. Celkově jsou akryláty dobře odolné proti povětrnostním vlivům, což z nich dělá dobré kandidáty pro aplikace s ochrannými povlaky a potahy. Akryláty a metakryláty obsahují inhibitory polymerace, často je to hydrochinon, methyl ether hydrochinonu nebo směs těchto dvou inhibitorů, methoxymethyl hydrochinon, benzochinon, p-terc-butyl pyrokatechin a podobné komponenty, které inhibují polymeraci během uskladnění a prodlužují životnost na vzduchu. Pokud jsou monofunkční akryláty použity samotné výsledné vlastnosti po vytvrzení jsou špatné. [3] [6] [9]

1.2.2 Multifunkční akryláty

Dvou a více funkční akryláty jsou používány pro rapidní zvýšení molekulové hmotnosti a vytvoření prostorové sítě, která zlepšuje mechanické vlastnosti, odolnost rozpouštědlům, odolnost proti změně barvy a podobným vlastnostem, které jsou obvykle způsobeny zesíťováním struktury. Nejčastěji jsou využívány dvoj, troj, tetra a hexa multifunkční akryláty.

Dvou funkční monomery obsahují dvě akrylátové dvojné vazby na molekule. Dobře redukuje viskozitu a zlepšují adhezi. Tři a více funkční monomery mají vyšší viskozitu, málo snižují viskozitu oligomerů, zvyšují rychlost vytvrzení a hustotu zesíťování. Nevýhodou je křehký finální produkt. Jeden z nejznámějších více funkčních akrylátů je trimethylolpropan a jeho alkylovaný adukt ve formě triakrylátu. Akryláty nejméně se dvěma reaktivními akrylovými skupinami se řadí mezi multifunkční akryláty. Multifunkční akryláty se nejčastěji využívají pro UV vytvrditelné inkousty a povlaky, které díky zesíťované struktuře nabývají dobrých mechanických vlastností. [3] [6] [9]

1.3 Akrylátové oligomery

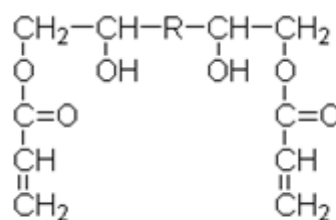
1.3.1 Epoxy akryláty

Název epoxy akryláty je odvozen od základních pryskyřic pro jejich přípravu: epoxidové pryskyřice. Skupina epoxidových akrylátů obsahuje 5 podskupin, do které patří:

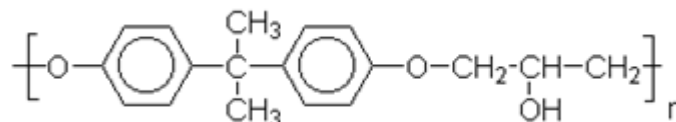
- Aromatické dvoufunkční epoxy akryláty
- Akrylované epoxy akrylátové oleje
- Novolakové epoxy akryláty
- Alifatické epoxy akryláty [3] [8]

1.3.1.1 Aromatické dvoufunkční epoxy akryláty

Nejdůležitějšími představiteli této podskupiny jsou epoxy akryláty na bázi bisfenolu A viz. Obr. 3. Oligomery na této bázi mají velmi malou molekulovou hmotnost a jsou vysoce reaktivní. Jejich velkou výhodou je dostupnost a nízká cena. Tyto vlastnosti dělají tento oligomer vhodný pro široké použití, od lakovaných předtisků na papír a desky, přes povlaky, pro dřevo, nábytek a parkety, i na složitější technologické aplikace jako jsou povlaky pro kompaktní disky nebo povlakování optických vláken. Aromatické epoxy akryláty mají tři hlavní nevýhody: vysokou viskozitu, omezenou pružnost a žloutnutí na světle. Proto se nevyužívají tolik v odvětvích, kde je kladen důraz na aplikovatelnost díky nízké viskozitě jako je sprejování a máčení pro povlakování, a aplikace, kde je nutné udržet stálost zbarvení v dlouhém časovém období. [3] [8]

Bisfenol A epoxy akrylát

kde R je



Obr. 3 Aromatický epoxy akrylát [8]

1.3.1.2 Akrylované epoxy akrylátové oleje

Hlavní výhodou akrylátovaných epoxy akrylátových olejů je jejich nízká viskozita, která propůjčuje těmto materiálům výbornou smáčivost pigmentů. Akrylátované epoxy akrylátové oleje jsou velmi využívané díky snadné dostupnosti a nízké ceně. [3] [8]

1.3.1.3 Epoxy novolakové akryláty

Jsou speciálními produkty, využívanými hlavně v elektrotechnice pro potisk na obvodové desky (odolné proti pájení) pro jejich vysokou reaktivitu a výbornou odolnost proti vysokým teplotám. Nevýhodami jsou vysoká viskozita, vysoká cena a nedostatek pružnosti.

[3] [8]

1.3.1.4 Alifatické epoxy akryláty

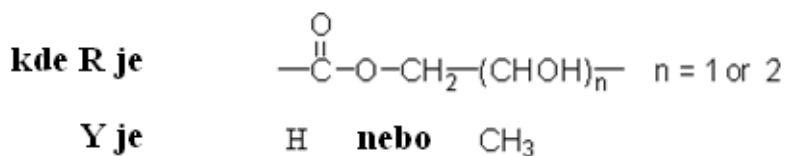
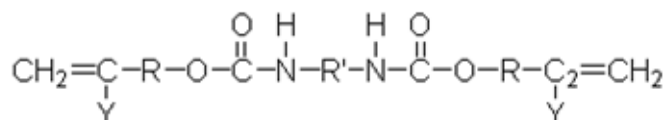
Jsou to speciální produkty. Vyrábí se v řadě typů lišících se funkčností, složením a molekulovou hmotností. Vlastnosti jsou závislé na funkčnosti; pružnost (dobrá u dvojfunkčních, špatná pro trojfunkční a vyšší), reaktivita (dobrá pro dvojfunkční, výborná pro trojfunkční), viskozita (velmi malá pro dvojfunkční, střední pro trojfunkční) a adheze (dobrá pro dvojfunkční). Některé alifatické epoxy akryláty jsou kompatibilní s vodou a mohou tvořit ve vodě rozpustné systémy.[3] [8]

1.3.2 Urethanové akryláty

Urethanové akryláty mají vynikající vlastnosti, na Obr. 4 je vidět obecný vzorec urethanových akrylátů. Ze všech oligomerů poskytují vyváženost mezi tvrdostí, houževnatostí a chemickou a oděrovou odolností na jedné straně a poddajností a elasticitou na druhé. Mož-

nosti kombinovat tyto vlastnosti jsou široké, takže lze vyrobit extrémně tvrdé a oděru odolné filmy stejně jako extrémně měkké a elastické filmy. Řada těchto vlastností je dána schopností uretanových skupin vytvářet vodíkové můstky, které zvyšují viskozitu. Pokud by vlastnosti filmu byly jediným kritériem, uretanové akryláty by byly nepochybně nejvíce používanými oligomery v odvětvích vytvrzování záření. Kromě jejich vysoké viskozity je i jejich vysoká cena důvodem proč tomu tak není. [3] [10]

Uretanový akrylát



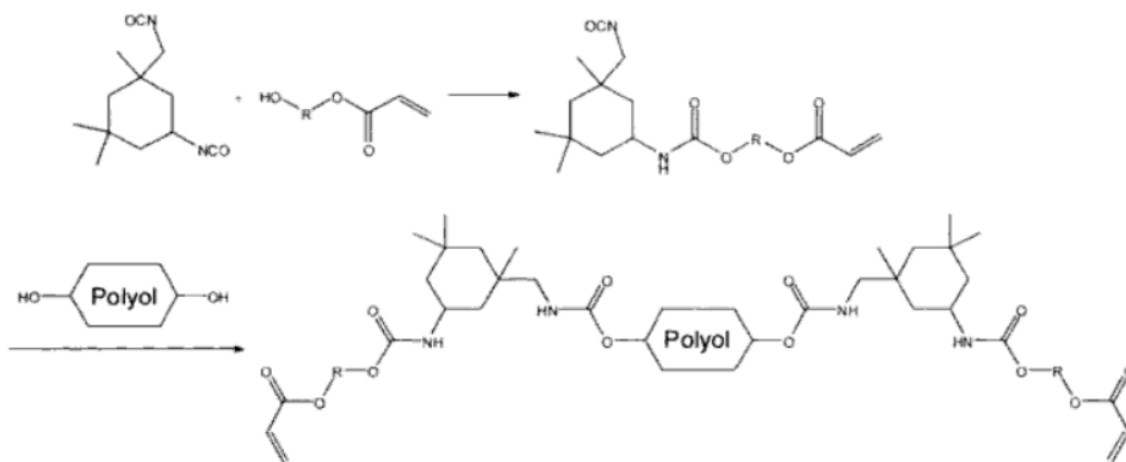
Obr. 4 Urethanový akrylát [8]

1.3.2.1 Chemická struktura a příprava

Jednoduché uretanové akryláty lze získat reakcí dvoj – nebo polyfunkčních izokyanátů s hydroxy alkyl akryláty. Vysoce sofistikované uretanové akryláty jsou produkty mnohem složitějších reakcí polyolu s diisokyanáty a hydroxyalkyl akryláty. [6] [10]

Existují dva postupy přípravy:

1. Diisokyanát nejprve reaguje s hydroxy alkyl akrylátem tak, že izokyanátová skupina je nedotčena a tento adukt dále reaguje s polyolem za vzniku uretanového akrylátu Obr. 5. Takto vznikají dobře definované produkty. Adukt vytvořený z jedné molekuly diisokyanátu a dvou molekul hydroxyalkyl akrylátu může zůstat po reakci s polyolem ve směsi jako vedlejšími produkt reakce. Touto reakcí se zamezí zůstatku monomerních jednotek hydroxyalkyl akrylátu. [6] [10]



Obr. 5 Příprava uretanového akrylátu postup [10]

2. Diisokyanát reaguje s polyolem do formy isokyanatového prepolymeru. Vyšší molekulové produkty jsou vytvořeny reakcí dvou molekul polyolu s jednou molekulou diisokyanátu, kdy se rapidně zvýší viskozita systému. Tyto uretanové akryláty jsou připraveny reakcí polyolu, který je téměř vždy dvoufunkční, aby nedošlo ke gelaci. Ve druhém kroku se prepolymer nechá zreagovat s hydroxyalkyl akrylátem do formy uretanového akrylátu. Koncové skupiny prepolymeru reagují s 2-hydroxyethylen akrylátem a nahradí jeho koncové skupiny. Průběh reakce je znázorněn na Obr. 6. Tímto postupem však může zůstat určité množství zbytkového nezreagovaného monomeru hydroxyalkyl akrylátu, což je nepříznivé z hygienických důvodů. [6] [10]

1.3.2.2 Parametry ovlivňující vlastnosti uretanových akrylátů

Existuje mnoho typů uretanových akrylátů. V podstatě existují tři parametry, které mohou být kombinovány pro výrobu uretanových akrylátů:

- Funkčnost
- Typ izokyanátu
- Typ polyolu

Funkčnost

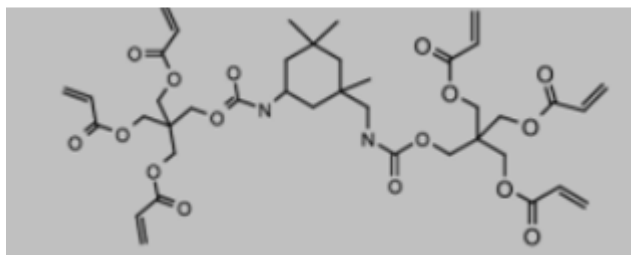
Pro uretanové akryláty existují kombinace funkčnosti mezi 1-6. Všeobecně čím nižší funkčnost tím nižší reaktivita, lepší pružnost a nižší viskozita. Oligomery s funkčností dva a tři jsou dominantními pro většinu využití. Monofunkční uretanové akryláty jsou speciálními produkty, které zlepšují adhezi k složitým podkladům a zlepšují pružnost. Tyto produkty mají velmi nízkou viskozitu. [3] [8]

Vysoce funkční uretanové akryláty s funkčností vyšší jak čtyři jsou opět speciální produkty pro vylepšení reaktivity, oděruvzdornosti a chemické stálosti. Protože však mají vysokou viskozitu používají se v menším množství kolem 15 hm. % ve směsi pro zachování zpracovatelnosti. [3] [8]

Typy izokyanátů

V podstatě se používají čtyři typy pro syntézů uretanových akrylátů: monoisokyanát, alifatický diisokyanát, aromatický diisokyanát a polymerní izokyanát.

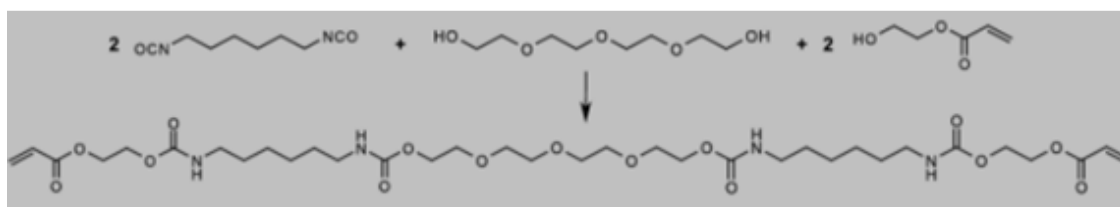
Monoisokyanát se používá pro multifunkční uretanové akryláty. Na Obr. 7 je příklad multifunkčního uretanového akrylátu. [3] [8]



Obr. 7 Multifunkční uretanový akrylát [3]

Aromatický diisokyanát se používá pro výrobu aromatických uretanových akrylátů. Aromatické uretanové akryláty jsou mnohem levnější než alifatické uretanové akryláty. Proto jsou hodně využívány. Aromatické uretanové akryláty jsou tvrdší a mají lepší odolnost vůči oděru. Hlavní nevýhodou u aromatických uretanových akrylátů je jejich změna barvy, proto se nehodí pro aplikace, kde jsou vystaveny dlouhodobému působení světla. [3] [8]

Alifatické diisokyanáty jsou používány pro výrobu alifatických uretanových akrylátů. Příklad alifatického uretanového akrylátu vyrobeného reakcí s alifatickým diisokyanátem je vidět na Obr. 8. Alifatické uretanové akryláty jsou při použití podobného polyolu a podobné molekulové hmotnosti mnohem pružnější jako aromatické při stejné funkčnosti. Jejich předností je, že nežloutnou na světle a dají se tak využít pro výrobky, které jsou dlouhodobě vystaveny světlu. Jestliže se použije vhodný polyol, je možné vyrobit systém s dobrou odolností proti povětrnosti. Využití alifatických uretanových akrylátů je např. u laků na parkety. [3] [8]



Obr. 8 Příprava alifatického uretanového akrylátu [3]

Polymerní izokyanáty jsou nejméně používané. Využívají se hlavně pro více funkční uretanové akryláty. [3] [8]

Typ polyolu

Polyol je stavební kostrou pro uretanové akryláty. Polyolovým modifikátorem se mění typ (polyether nebo polyester), funkčnost (typicky v rozmezí 2-4) a molekulová hmotnost. Polyetherové uretanové akryláty jsou pružnější jak polyesterové. Navíc mají nižší viskozitu než polyesterové při stejné funkčnosti, stejné molekulové hmotnosti a nižší ceně. Velkou výhodou polyesterových uretanových akrylátů (pokud je použitý alifatický izokyanát) je jejich stálost na světle a dobrá odolnost proti povětrnosti. Funkčnost polyolu ovlivňuje funkčnost vzniklého uretanového akrylátu. Molekulová hmotnost polyolu má velký vliv na

vlastnosti jako jsou reaktivita, viskozita a pružnost. Všeobecně čím je vyšší molekulová hmotnost poylolu, tím vyšší pružnost, nižší reaktivita a nižší viskozita uretanového akrylátu. [3] [8]

1.3.3 Polyesterové akryláty

Existuje velké množství polyesterových akrylátů. Díky tomu je dostupných mnoho různých polyester akrylátů, s rozdílnou strukturou, funkčností a molekulovou hmotností. [3] [8]

Vliv funkčnosti na vlastnosti jako jsou reaktivita, viskozita a pružnost je stejný jako u uretanových akrylátů, čím vyšší funkčnost, tím vyšší reaktivita, vyšší viskozita a nižší pružnost. Chemická struktura má velký vliv na vlastnosti a reaktivitu, pružnost, stálost barvy, viskozitu, tvrdost apod. [3] [8]

Vliv molekulové hmotnosti u polyesterových akrylátů je velmi často jiná než u uretanových akrylátů. Jako u uretanových akrylátů je reaktivita u polyesterových akrylátů nižší s vyšší molekulovou hmotností, jejich pružnost je vyšší. [3] [8]

Polyesterové akryláty jsou často vyráběny rozpouštědlovým způsobem, což znamená, že po výrobě se musí odstranit rozpouštědlo. Tato metoda vede k vyššímu zbarvení produktu. Jinou nevýhodou u některých typů, představuje dráždivý účinek. Toto částečně platí pro nízko molekulární vysoce reaktivní produkty. [3] [8]

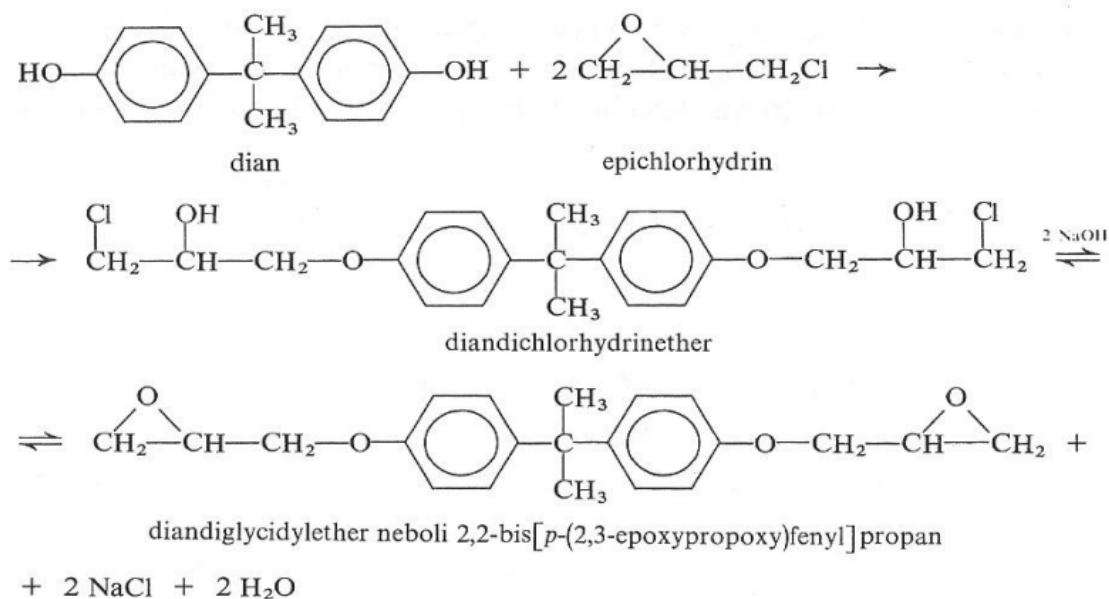
Všeobecně mají polyesterové akryláty vlastnosti někde mezi uretanovými akryláty a epoxy akryláty. Obecně je příklad polyesterového akrylátu uvedený na Obr. 9 [3] [8]



Obr. 9 Polyesterový akrylát [25]

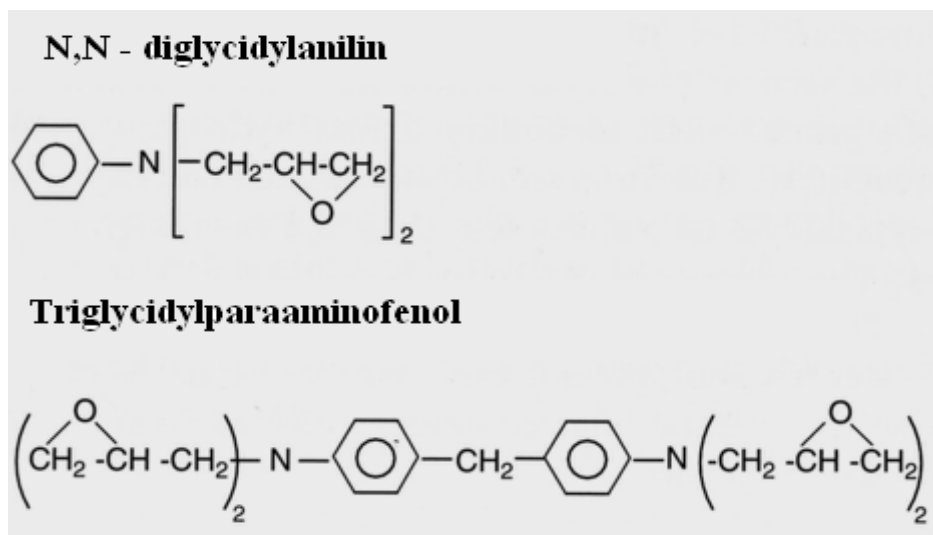
1.3.4 Polyetherové akryláty

Existuje několik typů polyetherových akrylátů, obecný příklad polyetherového akrylátu je uveden na Obr. 10. Tyto produkty mají nízkou až velmi nízkou viskozitu a mají velmi vy-



Obr. 11 Příprava základní epoxidové pryskyřice [13]

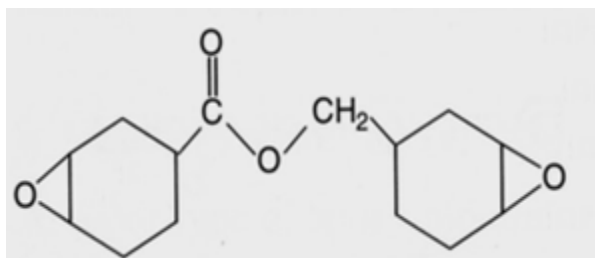
Mezi další hlavní skupinu epoxidových monomerů vzniklých reakcí s epichlorhydrinem patří monomery vyrobené reakcí s aromatickým aminem, jako je N,N – diglycidylanilin a triglycidylparaaminofenol viz Obr. 12. [14] [15]



Obr. 12 Příklad aromatického epoxidu [15]

Složitějšími reakcemi jsou reakce epichlorhydrinu s alkoholy. Nejznámější kapalné monomery jsou na bázi butandiolu a propylen oxidu. Dalším způsobem výroby monomeru s oxiranovou skupinou je per-oxidace dvojně vazby uhlík-uhlík. Do této skupiny spadá

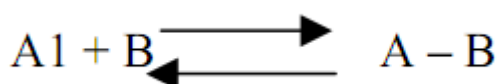
mnoho oligomerů jako – epoxidové oleje, epoxidové kaučuky a cykloalifatické epoxidy, příklad cykloalifatického epoxidu je vidět na Obr. 13. [14] [15]



Obr. 13 Cykloalifatický epoxid [15]

1.4.2 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 epoxidové polymery, které mají převážně trojrozměrnou strukturu. Epoxidové pryskyřice dosahují po vytvrzení řady nových vlastností, jako je mechanická pevnost, “kaučukovitá” elasticita, rozměrová stálost, tepelná odolnost apod., které jsou pro většinu aplikací nezbytné. Základním rysem chemie epoxidových sloučenin je iontový charakter všech probíhajících reakcí. [16]



kde A je látka obsahující volný elektronový pár

(donor nukleofilního charakteru)

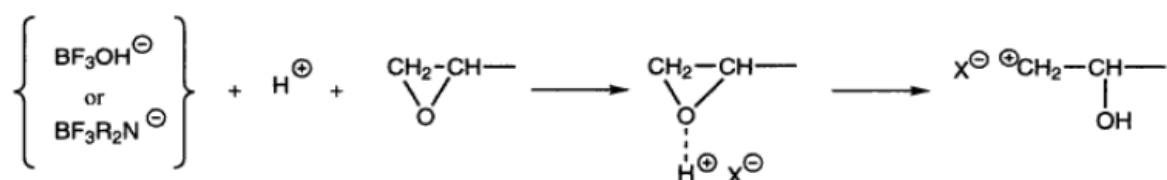
B je látka přijímající elektronový pár

(akceptor elektrofilního charakteru)

Epoxidové skupiny reagují i s látkami elektrofilní povahy. [16]

1.4.2.1 Homopolymerace

Homopolymerace epoxidových pryskyřic je katalyzovaná Lewisovými kyselinami nebo zásadami. Pro vytvrzení homopolymerací existuje široká škála tvrdidel (které mohou být použity i jako akcelerátory), zahrnující adukty fluoridu boritého i terciální aminy (N-benzyl-N,N – dimethylamin). Homopolymerace může být katalyzována stabilními komplexy, které vznikají reakcí aminů s fluoridem boritým viz. Obr. 14. Reaktivita těchto komplexů je řízena buď halogenidem boru (trichlór je silnější Lewisova kyselina než trifluor) nebo vlastnostmi aminu (který zároveň určuje fyzikální vlastnosti jako rozpustnost a mísitelnost). Homopolymerace katalyzovaná BF_3 komplexem je výsledkem reakce na Obr. 14, kde je iniciátorem buď aniontový komplex (který vzniká reakcí trifluoridu s aminem) nebo kyselina flouorboritá. [14] [15]



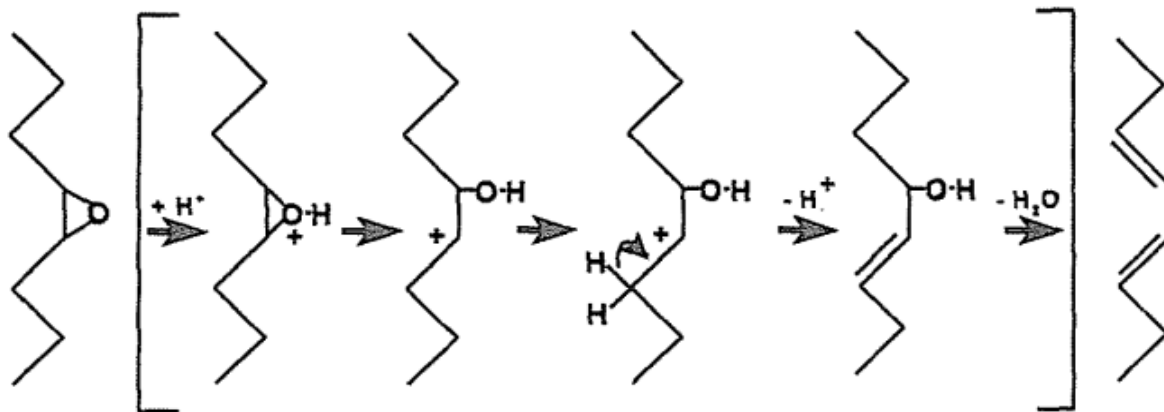
Obr. 14 Reakce epoxidové skupiny s boritým komplexem [14]

V praxi se využívá mono-ethylamin flourid boritý v koncentraci 0,4 % hmotnostních procent. Katalyzátor se rozpadá za zvýšené teploty. Homopolymerace má exotermický průběh. Komplexy se používají v kombinaci s jinými tvrdidly, jako jsou např. anhydridy. [14] [15]

1.4.2.2 Fotopolymerace

Vytvrzování probíhá za přítomnosti fotoiniciátoru. Tyto fotoiniciátory jsou soli tepelně stálých aromatických komplexů Bronstedových kyselin. Patří sem diaryliodové, triarylsulfonové, dialkyl-4hydroxy-fenylsulfonové a tri-alkylselenové soli kyselin fluorborité, fluorfosforové a fluorarsenové. Při ozáření UV světlem v rozsahu vlnových délek 220-280 nm se tyto soli oddělují od Bronstedových kyselin. Silné kyseliny jsou dobrými iniciátory pro polymeraci epoxidu. Protonizací kyslíku dochází k otevírání oxiranových kruhů a tvorbě kationtu viz. Obr. 15, ke kterému je připojený aniont Bronstedovy kyseliny. Růst řetězce pokračuje postupnou reakcí epoxidových skupin s kationtem na konci polymeru. Reakce

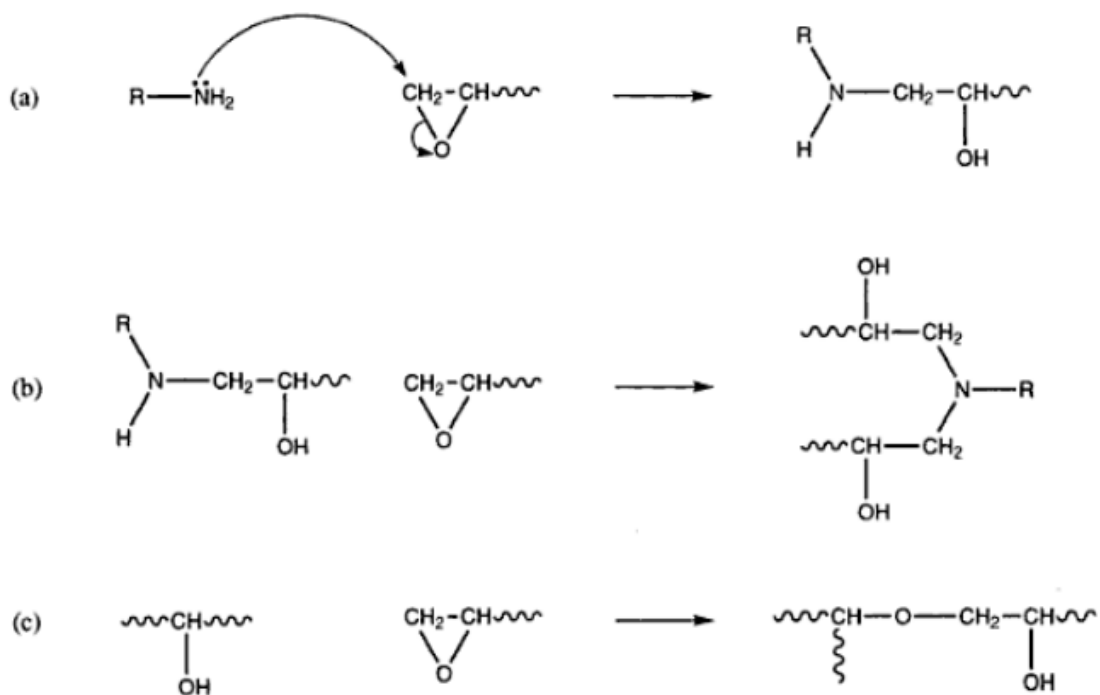
probíhá dlouhou dobu a je to tzv. živá polymerace, kdy propagace pokračuje, dokud je ve směsi monomer, který může reagovat. [14] [15]



Obr. 15 Protonizace oxiranové skupiny [17]

1.4.2.3 Vytvrzování tvrdidly

Tato polyadiční reakce zahrnuje reakci epoxidové skupiny s primárními a sekundárními aminy. Aminy jsou nejčastěji používané tvrdidla pro epoxidové pryskyřice. Jeden epoxidový kruh reaguje s aminoprotonem viz. Obr. 16. [14] [15]

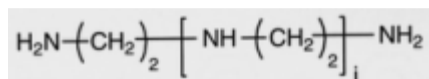


Obr. 16 Vytvrzování epoxidu reakcí s aminem [17]

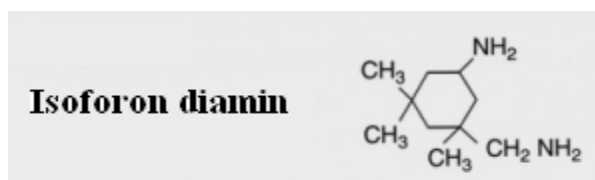
- Iničiační krok zahrnující adici aktivního vodíku primárního aminu na epoxidovou skupinu
- Adice vzniklého sekundárního aminu na epoxidovou skupinu
- Reakce hydroxylové skupiny s epoxidovou skupinou za vzniku zesíťované struktury

Reakce probíhá do zreagování všech epoxidových skupin, přitom je nutno dodržet ekvivalenci mezi koncentrací epoxidových a aminových skupin. Reakce probíhá bez bočních reakcí, pokud je koncentrace epoxidových skupin stejná nebo nižší než množství NH skupin. Reaktivita aminu se zvyšuje s jeho nukleofilním charakterem: alifatický > cykloalifatický > aromatický. [14] [15]

Alifatické aminy se používají pro systémy vytvrditelné za nízkých teplot. Příklady alifatických tvrdidel pro epoxidy jsou uvedeny na Obr. 17 a 18. [15]



Obr. 17 Alifatický amin [15]



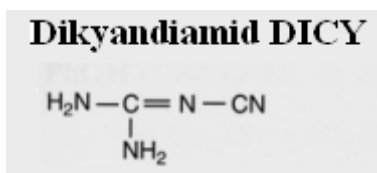
Obr. 18 Cykloalifatický amin [15]

Aromatické diaminy se využívají pro vytvrzování kompozitních materiálů. Typickým zástupcem aromatických aminových tvrdidel je uvedena na Obr. 19. [15]



Obr. 19 Aromatický diamin [15]

Kyanoguanidin nebo dikyandiamid jsou velmi všestranně používané tvrdidla využívané pro vytvrzování prepregů a laminátů, vzorec dikyandiamidu je vidět na Obr. 20. Jsou latentní do velmi vysokých teplot ($T_m = 207^\circ\text{C}$) a jsou málo rozpustné v epoxidových monomerech. Reakce epoxidu a dikyandiamidu je velmi složitá. Často je používán jako akcelérátor terciální amin (akcelérátor funguje jako iniciátor pro aniontovou řetězovou reakci) a dochází současně k polyadiční a řetězové reakci. [15]

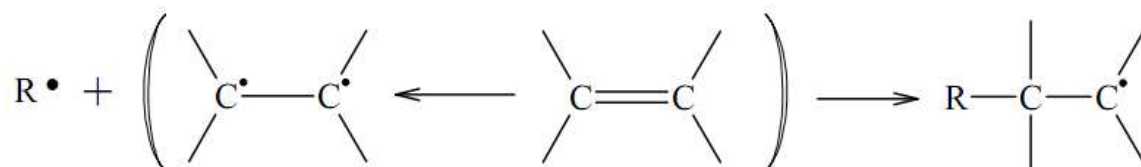


Obr. 20 Sumární vzorec dikyandiamidu [15]

Dva vodíky na aminu mají zpočátku stejnou reaktivitu, ale jakmile zreaguje první reaktivita druhého se zmenšuje. Pro alifatické aminy mají oba vodíky na aminu stejnou reaktivitu. Ale pro aromatické aminy je reaktivita druhého vodíku 2 až 5 krát menší než prvního. Této změně reaktivity se říká substituční efekt. [14] [15]

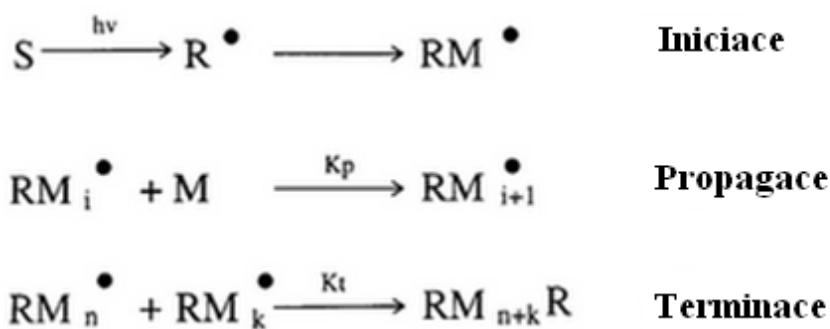
2 RADIKÁLOVÁ POLYMERACE

U radikálové polymerace je aktivním centrem volný radikál – molekula s nepárovým elektronem. Primární volné radikály vznikají termickým, nebo fotochemickým rozkladem některých sloučenin jako jsou zejména organické peroxidy a hydroperoxidy, azo- a diazosloučeniny. Princip radikálové reakce je znázorněn na Obr. 21. [18]



Obr. 21 Radikálová reakce na dvojně vazbě [18]

Typická radikálová reakce se skládá ze tří kroků: iniciace, propagace a terminace viz. Obr 22. Oproti aniontové a kationové polymeraci, které vedou k živé polymeraci, je čas růstu řetězce radikálové polymerace mnohem kratší, doba reakce se pohybuje v řádech milisekund. Při syntéze radikálovou polymerací vzniká finální produkt šířením aktivního centra ve směru řetězce ve fázi propagace. [18] [19]



Obr. 22 Průběh radikálové reakce [20]

Důležitý je rozdíl v radikálové reakci za vzniku nízkomolekulárních produktů a radikálové polymerní reakci, kde je reakce rozdělena na čtyři elementární skupiny. Iniciace a propagace je stejná v obou případech, ale propagace se v případě polymerní reakce dělí na dva typy a to propagaci a přenos. Propagační reakce je reakce, která vede k nárůstu polymerního řetězce a přenosová reakce vede k terminaci růstu řetězce, kdy při této reakci nedochází

k úplnému zániku, ale k přenosu volného radikálu. Příkladem přenosové reakce jsou přenosy atomů, skupin a segmentů řetězce. [8] [21]

Při polymeraci dochází ke spojování molekul obsahujících alespoň jednu dvojnou nebo trojnou vazbu. V průběhu reakce nedochází ke vzniku dalších látek. Pokud reagují stejné monomery vzniká homopolymer. Pro polymeraci je charakteristické, že od počátku reakce se v reakční směsi vyskytují jak monomerní tak polymerní látky vzniklé reakcí. K tomu, aby reakce proběhla se používají látky zvané iniciátory. Při radikálové reakci více funkčních monomerů, nebo oligomerů dochází ke vzniku prostorové sítě, takové reakci se říká také vytvrzování. [22]

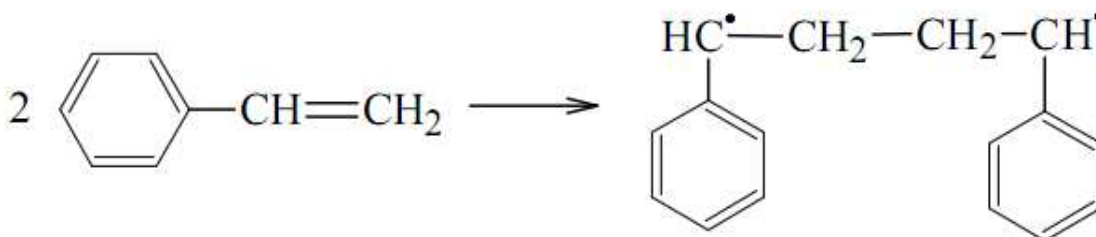
2.1 Inicie

Inicie je reakce prvního volného radikálu s první molekulou monomeru. Jak již bylo naznačeno, první volný radikál může být vytvořen různými postupy, a to tepelně, světelným kvantem nebo pomocí cizího radikálu. [18]

Radikály vznikají nejčastěji roztržením kovalentní vazby. Roztržení kovalentní vazby může být energeticky dost náročné (i více než 400 kJ/mol). Reaktivity vzniklých radikálů se proto mohou značně lišit - čím větší energii je nutno vynaložit na roztržení vazby, tím reaktivnější radikál vznikne. Roztržením slabé vazby tedy vznikne málo reaktivní radikál. [18] [23]

2.1.1 Termická iniciace

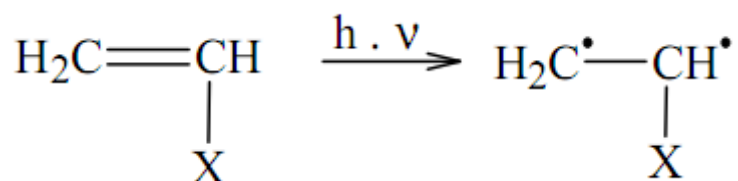
U termické iniciace se vytvoří volný radikál při srážce dvou molekul monomeru, realizované tepelným pohybem, v podobě biradikálu. Vyskytuje se u styrenu, příklad je vidět na Obr. 23, metakrylátu či akrylonitrilu. Iniciace je pomalá, a proto není technicky vhodná pro výrobu polymerů. [18]



Obr. 23 Iniciace styrenového monomeru [18]

2.1.2 Světelná iniciace

Obecně se na radikály rozkládají sloučeniny s funkčními skupinami, které absorbují světelnou energii nutnou pro disociaci vazby. Tento druh iniciace nastává při ozáření monomeru vysoce energeticky bohatým zářením, kdy srážka světelného kvanta (fotonu) s molekulou monomeru má za následek přechod molekuly do excitovaného stavu – biradikálu, příklad je uveden na Obr. 24.



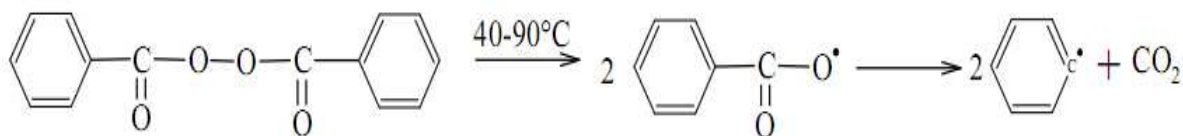
Obr. 24 Přechod molekuly do excitovaného stavu [18]

Ne každá srážka v tomto směru je efektivní. Jedná se o statistický jev, a proto se hovoří ještě o tzv. kvantovém výtěžku, který je mírou účinnosti ozáření. Kvantový výtěžek je závislý kromě intenzity záření také na jeho vlnové délce. Nejčastěji se používá UV záření o vlnové délce 350 nm. Účinnost fotoiniciace můžeme podstatně zvýšit přidávkem cizí látky k monomeru, která má vysoký kvantový výtěžek. Předávají svou energii molekule monomeru a samy se vrací do původního stavu. Tyto látky se nazývají fotoiniciátory. Účinkují tak některé diketony, benzoin, organické disulfidy, peroxidy a jiné. [18] [23]

Hlavní výhodou fotopolymerizace je její nezávislost na teplotě. Může být proto prováděna i při teplotách pod 0 °C. Polymerizaci je možno snadno zastavit přerušením osvětlení. Rychlost iniciace je úměrná intenzitě absorbovaného světla. [18]

2.1.3 Iniclace cizím radikálem

Iniclace cizím radikálem je nejrozšířenější způsob iniciace v technické praxi. Jako iniciátory se používají látky, které poměrně snadno vytvářejí volné radikály při svém tepelném rozkladu viz. Obr. 25, někdy i při své chemické reakci. Jejich disociační energie leží v intervalu 100 – 170 kJ/mol. Rozklad probíhá různě při různých teplotách a o jeho rychlosti kromě teploty rozhoduje právě disociační energie. Dostačující rychlosti rozpadu se pak dosahuje u různých iniciátorů při různých teplotách. [18]



Obr. 25 Rozpad dibenzoylperoxidu na radikály [18]

2.1.4 Redox iniciace

Velmi důležitým průmyslově využívaným způsobem iniciace radikálové polymerizace je tzv. redox iniciace. Tento typ iniciace představuje kombinovaný iniciační systém. Primární radikály vznikají chemickou reakcí, při níž se peroxidické sloučeniny redukují vhodnými redukčními činidly. Redukující komponentou jsou nejen soli kovů, které se vyskytují ve více oxidačních stupních, ale např. také terciální aminy, kyselina askorbová, fruktóza a další. Aktivační energie redox reakce je ve srovnání s termickým rozkladem peroxidů velmi nízká, a proto lze tento způsob iniciace využít pro polymerizace při nízkých teplotách. Reakční rychlost je možno navíc velmi snadno řídit koncentrací redukující složky nebo peroxidu. Součástí iniciačního systému jsou i regulátory pH nebo komplexotvorná činidla, která zajišťují požadovaný průběh reakce. [18] [23]

2.2 Propagace

Dalším krokem je propagace neboli růst řetězce. Volný radikál při srážce s molekulou jiné látky vyvolá působením svého nepárového elektronu v této molekule přeskupení vazeb a vznikne termodynamicky stálejší produkt. Současně se vytvoří jiný radikál jak je znázorněno na Obr. 26. [18]



Obr. 26 Propagační růst [23]

Energeticky probíhá propagace snadněji než iniciace neboť její aktivační energie je jen 21 – 29 kJ/mol. Tato reakce je při polymeraci hlavní, a proto rozhoduje i o celkové entalpii reakce, která teoreticky činí 94 kJ/mol, prakticky je nižší, a liší se u různých monomerů např. u metakrylátu činí jen 54 kJ/mol, u styrenu pak 64 kJ/mol. Opakováním propagač-

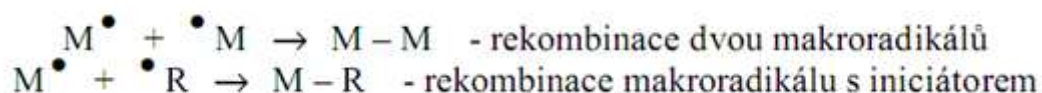
ních cyklů vzniká sled událostí v řetězové reakci vedoucích k tvorbě reakčního produktu a k regeneraci výchozího radikálu. Radikál, který zahájil růst a po proběhnutí propagačního cyklu se obnovil, se nazývá nositel řetězce. [18] [23]

2.3 Terminace

Ukončení růstu řetězce nastane v okamžiku, když jinak velmi reaktivní radikál právě uskuteční jinou reakci než adiční na další molekulu monomeru. Doba růstu řetězce, je právě kvůli vysoké reaktivitě radikálu velmi nízká a činí asi 0,2 s a proto pravděpodobnost, že zreaguje i jiným typem reakce je velmi vysoká. Koncentrace právě rostoucích řetězců je velmi nízká a v čase stálá. Proto ukončení úplně všech řetězců nastává postupně a probíhá velmi dlouhou dobu - po dobu celé radikálové polymerace, která je vždy několik hodin. [18] [23]

2.3.1 Rekombinace

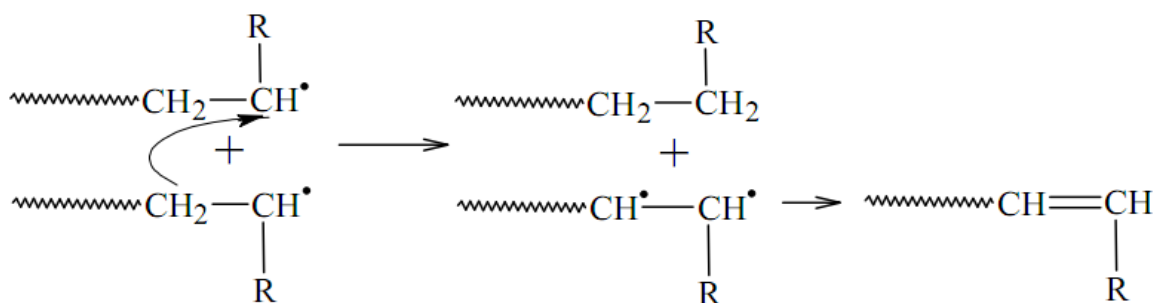
Při rekombinaci se dva rostoucí makroradikály spojí kovalentní vazbou do jedné makromolekuly, jak je uvedeno na Obr. 27. Aktivační energie rekombinace je velmi nízká. Je to pochopitelné vzhledem k vysoké reaktivitě radikálů. [18] [23]



Obr. 27 Rekombinace dvou makroradikálů [23]

2.3.2 Disproporcionace

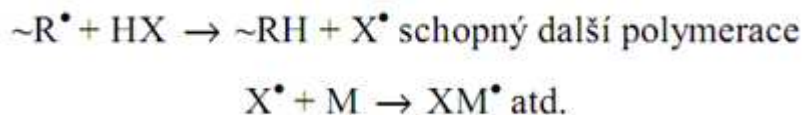
Při disproporcionaci vznikají dvě makromolekuly – jedna s nasycenou, druhá s nenasyce- nou koncovou skupinou. Disproporcionace, spojená s přesunem atomu vodíku z konce jednoho rostoucího řetězce na druhý, je energeticky náročnější, než je tomu u rekombinace dle Obr 28. Disproporcionace je výrazně závislá na teplotě. [24]



Obr. 28 Disproporcionace [23]

2.3.3 Transfer

V přenosové (transferové) reakci se radikál přenáší z rostoucího řetězce na molekulu některé látky vhodné chemické struktury v polymerizačním systému, a vzniká tak nový typ radikálu. Radikál může reagovat i s neaktivní látkou (zakořeněným polymerním řetězcem, častěji však s rozpouštědlem). Radikál se přenesení tím, že z druhé molekuly po přiblížení vytrhne vodíkový radikál $\text{H}\cdot$ se kterým zrekombinuje viz Obr. 29. [18] [23]



Obr. 29 Příklad transferového přenosu radikálu [23]

2.4 Retardace a inhibice

Jsou dva podobné jevy, které mají společný výsledek – brzdí nebo úplně zastavují růstové reakce. Látky, které takové jevy způsobují pak nazýváme inhibitory a retardéry. Oba ovlivňují aktivní centrum řetězce (radikál). Inhibitory se na aktivní centrum vážou pevně, a proto reakci růstu neumožní, dokud se vlastní reakcí nevyčerpají. Inhibičně převážně působí látky jako fenoly, chinony, aromatické nitro a nitrososloučeniny, halogenové látky, aminy, thioly a jiné. Retardéry jen ovlivňují aktivní centrum, aniž by se na něj navázaly, takže snižují jeho aktivitu a tím zpomalují průběh polymerace. [25]

Retardačně může působit vzdušný O_2 , proto se provádí polymerace v inertní atmosféře – N_2 , aby se vyloučila přítomnost komplikujících biradikálů $\cdot\text{O}-\text{O}\cdot$ ze vzdušného O_2 . [25]

3 HYBRIDNÍ SYSTÉM

Vývoj hybridních materiálů je nově se vyvíjející odvětví chemie. Nejčastěji zahrnuje interkalační chemii, kde se díky řízeným podmínkám výroby otevřely nové možnosti jak vyrobit hybridní systémy. Významným trendem se stal zájem o kombinaci materiálů s různou funkčností a rozdílnými procesem, který podněcuje k reakci funkčních skupin. Spojení strukturních hybridních materiálů se stalo rychle se rozvíjejícím odvětvím, kde v mnoha případech nejde ani tak o dosažení nejlepších mechanických vlastností, ale o unikátní vlastnosti jako je chemická, biochemická a magnetická aktivita, elektrické, optické fyzikální vlastnosti a jejich vzájemné kombinace. [26] [27]

Hybridní materiály nelze klasifikovat jasně stanovenými vlastnostmi. Je to dáno velkou škálou a rostoucím zastoupením systémových kritérií různých materiálů a jejich kombinací. [26] [27]

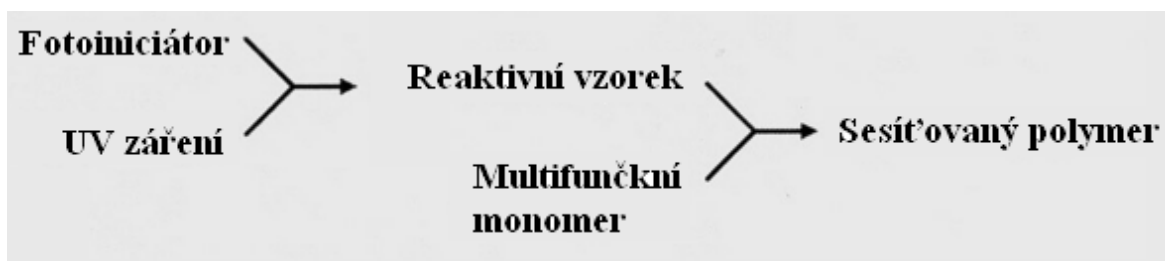
3.1 Vytvrzování UV zářením

Fotopolymerace je efektivní metoda pro tvorbu vysoce zesíťované sítě z tekuté pryskyřice, schéma UV vytvrzování je vidět znázorněno Obr. 30. Vytvrzování zářením je významným vědeckým odvětvím u polymerů a právě v této době se rozšiřuje značné množství aplikací nejen v obvyklých oblastech, jako jsou nátěry, inkousty a foto odolné technologie, ale také ve zcela nových oblastech jako jsou lepidla a 3D tisk. UV polymerace je nejčastěji používaná pro vytvrzování relativně tenkých polymerních filmů. Foto vytvrditelné směsi obsahují více funkční monomery a oligomery. Rozlišují se dvě hlavní třídy UV vytvrditelných pryskyřic podle způsobu jejich polymerace; v prvním případě vznikají po ozáření volné radikály, které iniciují polymeraci a v druhém případě vznikají po ozáření ionty vedoucí ke kationové polymeraci. Pro vytvrzování zářením je jedním z důležitých faktorů výběr druhu záření pro iniciaci radikálové polymerní reakce. Různé typy záření jako je UV, gama a proud elektronů je možné použít pro iniciaci polymerní reakce. Rádiové vlny a mikrovlny nejsou dostatečně silné pro iniciaci. Vytvrzování infračerveným zářením není vhodné, protože více funguje jako zdroj tepla. Rentgenové a gama záření se používá velmi zřídka, zdroje musí být odstíněny během použití, kvůli nebezpečí, které hrozí při ozáření. Nejčastěji se používá UV záření, UV záření nejlépe proniká do materiálu, a proto je nejlepší pro

iniciaci polymerace. Hloubka průniku UV záření je omezená a je závislá na vlnové délce, s rostoucí vlnovou délkou záření roste hloubka průniku. [28] [29]

Využívá se ultrafialové části elektromagnetického spektra v rozmezí 200 – 400 nm. UV záření musí být absorbováno materiálem, aby došlo k vytvrzování nebo polymeraci. Pro efektivní využití energie z UV záření se používají vhodné fotoiniciátory, které snadno pohlcují energii ze záření a vytvářejí volné radikály. [8]

Při výrobě kompozitů je UV vytvrzování limitováno otevřeností forem a relativně tenkou vrstvou laminátu. Intenzita UV záření pro kontinuální expozici je popsána vyzářenou dávkou (W/m^2) náhodně dopadající na povrch. U vytvrzování kompozitů záleží na UV zdroji, vlnové délce, intenzitě a chemickém složení fotoiniciátoru. [8]



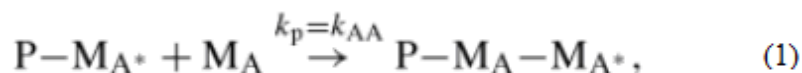
Obr. 30 Schéma UV vytvrzování [29]

3.1.1 Kinetika vytvrzování akrylátů UV zářením

Kinetika UV iniciované polymerace je velmi rychlá. Kinetika fotopolymerace multifunkčních monomerů je v principu podobná klasické radikálové polymeraci monomerů. Avšak kinetika a mechanismus vytvrzování multifunkčních monomerů je mnohem komplikovanější. Například počet radikálů vyprodukovaných během iniciace za sekundu je mnohem vyšší u fotopolymerizačního systému a má velký vliv na rychlost polymerace a terminaci. Pohyblivost reaktantů se v čase dramaticky mění z tekuté formy na viskoelastickou do konečné pevné podoby. Formování mikrogelu v prvních fázích reakce má velký vliv na uspořádání struktury, vývoj tepla, objemové smrštění. [10] [29]

Studiem kinetiky se zabýval Decker. Pozoroval konverzi reaktivních skupin, například dvojně vazby akrylátu, pro řadu pryskyřic a reaktivních rozpouštědel vytvrzených UV zářením v reálném čase pozorované IR spektroskopii, a z naměřených dat určoval kinetické konstanty. [29]

Pro růst polymeru platí



kde

M_A^* je vzorek s radikálem,
 k_p je rychlostní konstanta polymerace,
 M_A je monomer.

Potom se rychlost polymerace vypočítá podle rovnice :

$$r_p = k_p / (2k_t)^{0.5} [M_0] r_i^{0.5}, \quad (2)$$

kde

r_p je rychlost polymerace,
 k_p je rychlostní konstanta polymerace,
 k_t je rychlostní konstanta terminace,
 M_0 je koncentrace monomeru,
 r_i je rychlost iniciace.

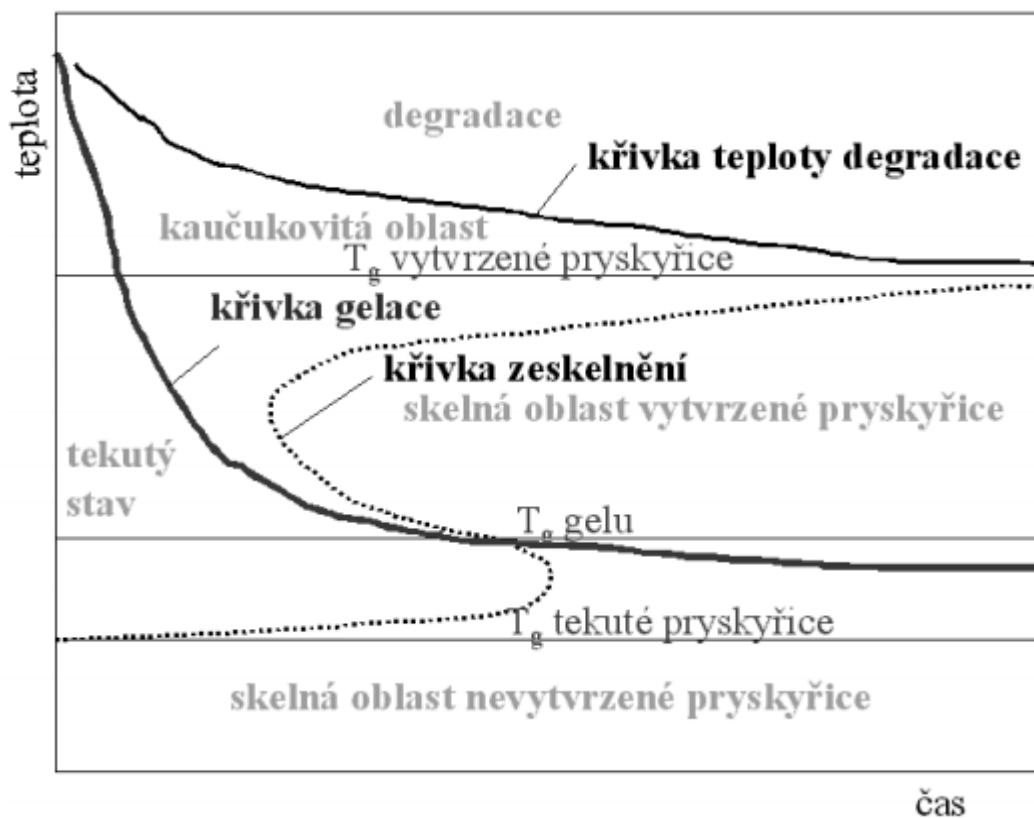
Rychlostní konstanta propagace je u akrylátů velmi vysoká ($k_p = 10^4$ l/mol.s). Dohromady i s relativně pomalým procesem terminace probíhá vytvrzení akrylátů UV zářením velmi rychle. Fotopolymerizační reakce proběhne během několika sekund a z rychlostní konstanty Decker vypočítal, že průměrný čas pro přírůstek jedné monomerní jednotky na polymerní řetězec je 20 μ s. To znamená, že každých 20 μ s se na konec řetězce připojí další monomerní jednotka. Propagační reakce pomalu ustává s tvorbou polymerní sítě, zatímco terminační reakce rapidně klesá se snižující se difuzí. [7] [29]

3.2 Tepelné vytvrzování

Vytvrzování probíhá při určité teplotě, rychlostí závislou na druhu pryskyřice a typu tvrdidla. Některé technologie vyžadují přídavek urychlovače, aby byla zkrácena doba vytvrzování. Reakce vytvrzování epoxidových pryskyřic je silně exotermická. [30]

3.2.1 Kinetika tepelného vytvrzování epoxidů

Z pohledu využití je důležité při vytvrzení dosáhnout takové kinetiky procesu, aby vytvrzená pryskyřice měla maximální možnou teplotu skelného přechodu a zároveň byla dostatečně dlouho tekutá, jinak řečeno přesně lokalizovat bod gelace. Na Obr. 31 je vidět průběh vytvrzovací křivky. Do bodu gelace je pryskyřice snadno zpracovatelná, za bodem gelace převládá ve struktuře prostorová síť, která pokračuje v růstu až do úplného vytvrzení. Pro přesné stanovení bodu gelace je nutné zjistit optimální hodnoty času a teploty, změnou těchto dvou parametrů lze bod gelace optimalizovat pro danou zpracovatelskou operaci. Bod gelace je definovaný jako okamžik vzniku první nekonečné struktury. V bodu gelace se nachází polymer v přechodu mezi tekutou a pevnou fází. Polymer dosáhne bodu gelace při kritickém množství zesíťování (α_{gel}). Před bodem gelace je polymer rozpustný v příslušných rozpouštědlech a je označován jako sol. Dosažení bodu gelace obvykle nemá výrazný vliv na kinetiku vytvrzování a celková konverze procesu se tak nemění. Bod gelace se stanovuje měřením reologických veličin při vytvrzování. [11] [31]



Obr. 31 Průběh vytvrzovací křivky [30]

Mechanismus síťování reaktoplastických pryskyřic je velmi složitý, díky interakci chemické kinetiky procesu a měnících se mechanických vlastností vytvrzovaného materiálu. K popisu kinetiky reakce se používá fenomenologický model, který je důležitý pro pochopení tvorby sítě. Popis vychází z rovnice (3). [32]

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \kappa(T) f(\alpha) \quad (3)$$

kde

α je rozsah stupně vytvrzení,

$f(\alpha)$ je doba reakce (je funkcí reprezentující množství zreagované pryskyřice),

κ je rychlostní konstanta, která je definovaná vztahem (4) [32].

$$\kappa(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

kde

A je frekvenční faktor,

E_a je aktivační energie,

R je univerzální plynová konstanta,

T je absolutní teplota.

Protože vytvrzování epoxidových pryskyřic je exotermní proces může být stupeň vytvrzení α vyjádřen entalpií vzniklé při reakci viz. rovnice (5) [32]

$$\alpha = \frac{\Delta H_{time}}{\Delta H_{ISO}} \quad (5)$$

kde

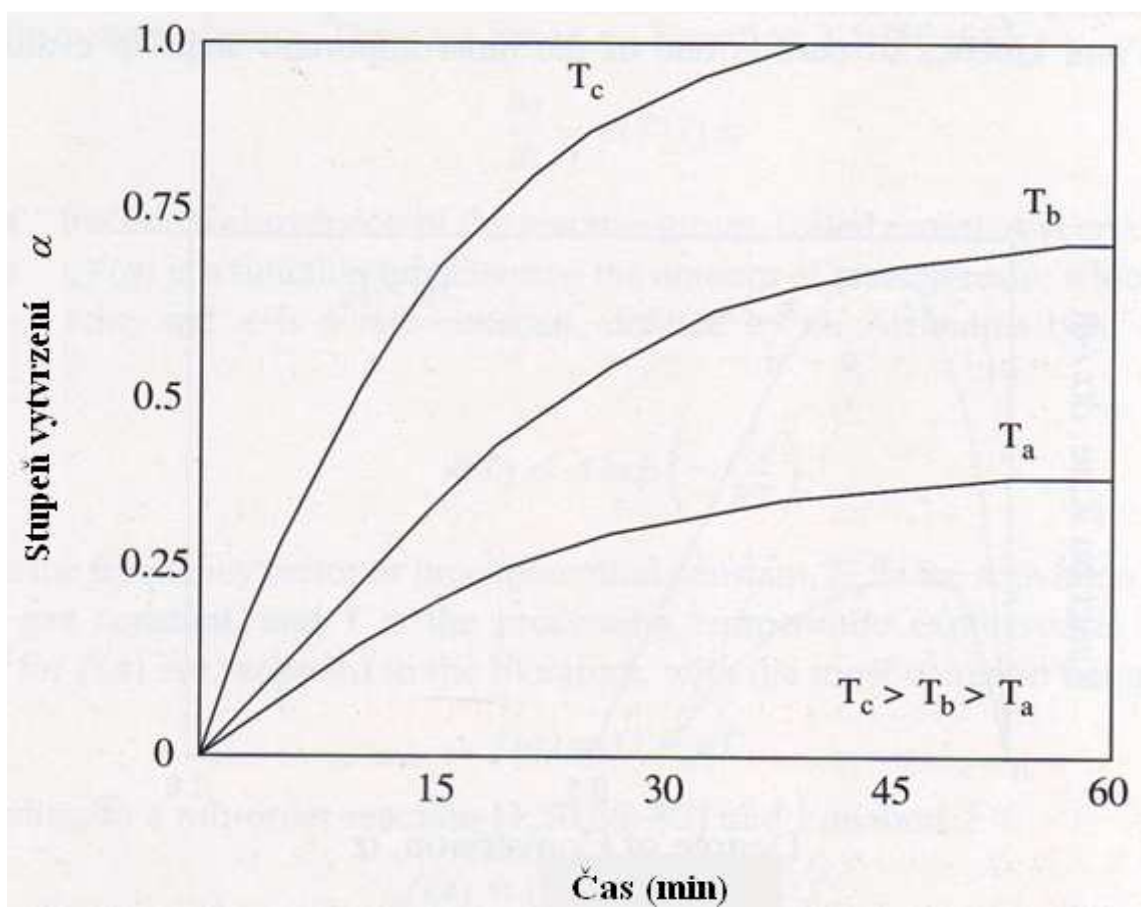
ΔH_{time} je entalpie v určitém čase,

ΔH_{ISO} je celková entalpie reakce.

Na konci vytvrzovacího procesu je $\alpha = 1$ a rychlost reakce je charakterizována vztahem (6)

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{1}{\Delta H_{ISO}} \frac{\partial H}{\partial t} \quad (6)$$

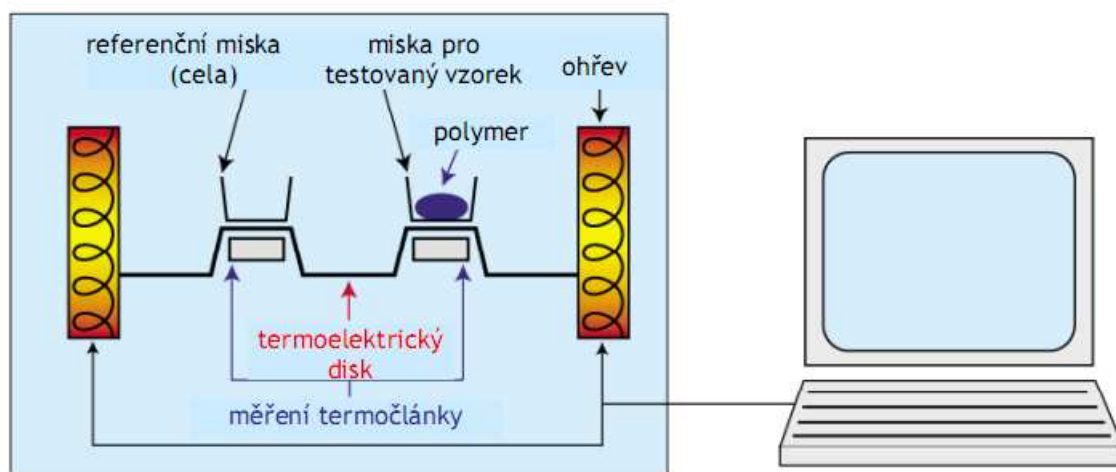
Na Obr. 32 je vidět vliv změny tvrdící teploty na celkový stupeň vytvrzení v čase. [32]



Obr. 32 Změna stupně vytvrzení v čase pro různé teploty vytvrzování [32]

4 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIOMETRIE

Jednou z hlavních metod měření kinetiky vytvrzování je diferenciální snímací kalorimetrie (DSC), schéma je uvedeno na Obr. 33. Tato termoanalytická metoda je založena na indikaci změn entalpie studovaného materiálu. Měřenou veličinou je rozdíl tepelných toků mezi měřeným a referenčním vzorkem. Principálně jsou rozeznávány dva teplotní programy. Izotermní, kdy je udržována během celého měření konstantní teplota a dynamický, kdy se teplota v průběhu měření lineárně mění nastavenou rychlostí. [12]



Obr. 33 Schéma DSC [33]

DSC je velmi používaná metoda, neboť většina fyzikálních procesů je doprovázena dostatečným tepelným zabarvením, které lze snadno detekovat.

Aplikace DSC zahrnují především:

1. určení měrného tepla c_p ,
2. určení termodynamických parametrů, entalpie H a entropie S ,
3. stanovení teploty skelného přechodu T_g ,
4. určení krystaliniky X_c , tepla krystalizace ΔH_f a rychlosti krystalizace v_c ,
5. určení teploty tání T_m , tepla tání ΔH_m , stability krystalitů,
6. sledování kinetiky termické či oxidační degradace,
7. studium kinetiky polymerace.

Při teplotách vyšších než je vytvrzovací teplota, může být celkové teplo reakce naměřené izotermním experimentem dáno přímo ze snímaného rozdílu entalpie. To platí pouze za předpokladu, že všechno vytvořené teplo během reakčního procesu bylo zaznamenáno. Pak jsou stupeň konverze a rychlost reakce dány následujícími vztahy [12],

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{ISO}} \quad (7)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH_t / dt)}{\Delta H_{ISO}} \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{\Delta H_I}{\Delta H_{ISO}} \quad (9)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH_I / dt)}{\Delta H_{ISO}} \quad (10)$$

kde

ΔH_{ISO} je celková enthalpie reakce v izotermním experimentu

ΔH_t je entalpie v určitém čase, při době osvitu t

ΔH_I je entalpie v určitém čase, při intenzitě I

Tento postup se nemůže použít, pokud materiál není zcela vytvrzen, neboť by nebylo zaznamenáno celkové teplo uvolněné během reakce [12].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 VYTYČENÉ CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce je hledání a definování ideálních vytvrzovacích podmínek pro konkrétní hybridní reaktoplastické systémy. Porozumění a popis vlastností základních surovin a jejich vlivu na průběh vytvrzovací reakce. Kombinace vstupních parametrů jako je intenzita osvitu, doba osvitu, hmotnost vzorku a vyhodnocení jednotlivých i vzájemně propojených změn v průběhu vytvrzování. Zkouška hybridních systémů s akrylátovou a epoxidovou maticí se dvěma typy tvrdidel. Srovnání chování čistých složek oproti chování v hybridní směsi. Hybridní systém, studovaný v této diplomové práci, se skládá ze dvou materiálů, z nichž každý tvoří po vytvrzení trojrozměrnou zesíťovanou strukturu. Materiály se liší svými vlastnostmi a principem a kinetikou vzniku trojrozměrné zesíťované struktury. V prvním kroku dochází k zesíťování vlivem dopadajícího UV záření (akryláty) na vzorek a síťovací reakce probíhá radikálovým mechanismem. Druhý mechanismus nastává za zvýšené teploty takzvané tepelné vytvrzování (epoxydy) a reakce má iontový charakter.

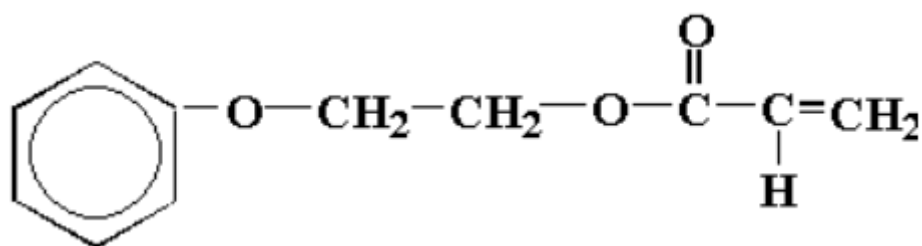
6 MATERIÁLY, METODIKA A INSTRUMENTACE

6.1 Použité materiály

6.1.1 Monomery a oligomery

6.1.1.1 2 – Fenoxylethyl akrylát SR 339

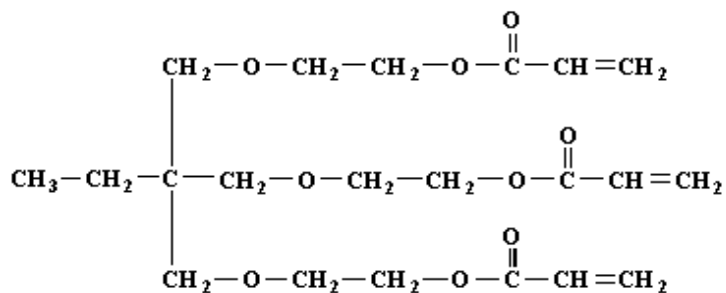
SR 339 je málo těkavý jedno funkční, nízko viskozní, aromatický monomer, který má dobrou adhezi k jiným materiálům, využíváný pro radikálovou polymeraci. Strukturální vzorec monomeru je uveden na Obr. 34. Molekulová hmotnost monomeru je $M_w = 192$ g/mol, hustota $\rho = 1,104$ g/cm³. [34]



Obr. 34 Monomer 2-fenoxylethyl akrylátu [35]

6.1.1.2 Ethoxylovaný trimethylol propan triakrylát SR 454

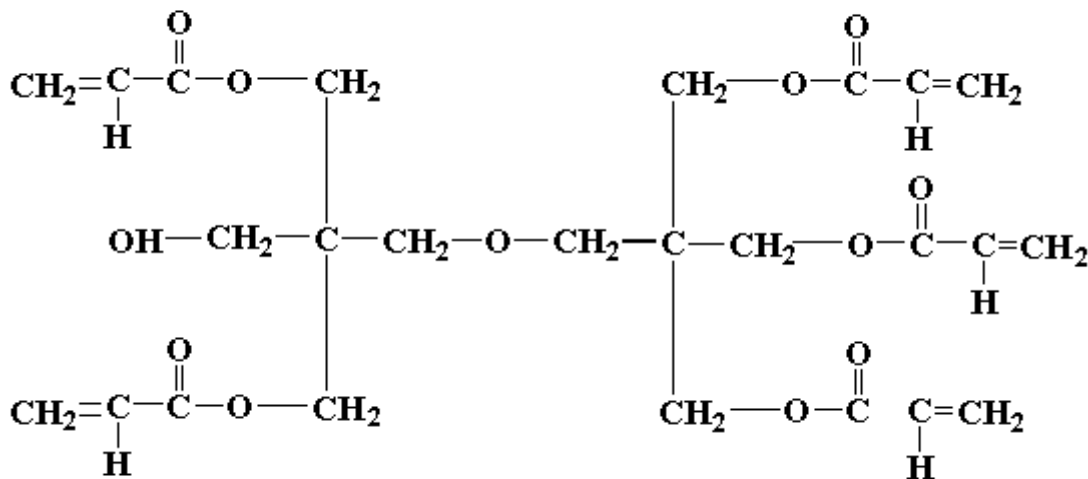
SR 454 je bez zápachu, slabě kyselý, slabě dráždivý, rychle vytvrditelný akrylátový monomer, využíváný pro radikálovou polymeraci. Strukturální vzorec monomeru je uveden na Obr. 35. Molekulová hmotnost monomeru je $M_w = 428$ g/mol, hustota $\rho = 1,12$ g/cm³. Typ akrylátového monomeru je rozvětvený uhlovodík s lineárními etherovými segmenty. [34]



Obr. 35 Monomer ethoxylovaného trimethylol propan triakrylátu [35]

6.1.1.3 Dipentaerythritol pentaakrylát SR 399

SR 454 je slabě dráždivý, rychle UV zářením vytvrditelný akrylátový monomer, využívaný pro radikálové polymerace s dobrou flexibilitou pro tvrdidla, poskytuje dobrou odolnost proti oděru. Strukturální vzorec monomeru je uveden na Obr. 36. Molekulová hmotnost monomeru je $M_w = 525$ g/mol, hustota $\rho = 1,155$ g/cm³. [34]



Obr. 36 Monomer dipentaerythritol pentaakrylátu [35]

6.1.1.4 CHS - Epoxy 510

E 510 je nízkomolekulární epoxidová nemodifikovaná pryskyřice na bázi Bisfenolu A, se slabě omezenou krystalizací, využívaná pro polyadici reakce. Lze ji využít pro aplikace, jako jsou modifikace, impregnace, laminace - univerzální aplikace. Rozsah molekulové hmotnosti $M_w = 183-193$ g/mol. Vytvrzovat lze za běžné teploty nebo zvýšené, v přítomnosti vhodného tvrdidla. [36]

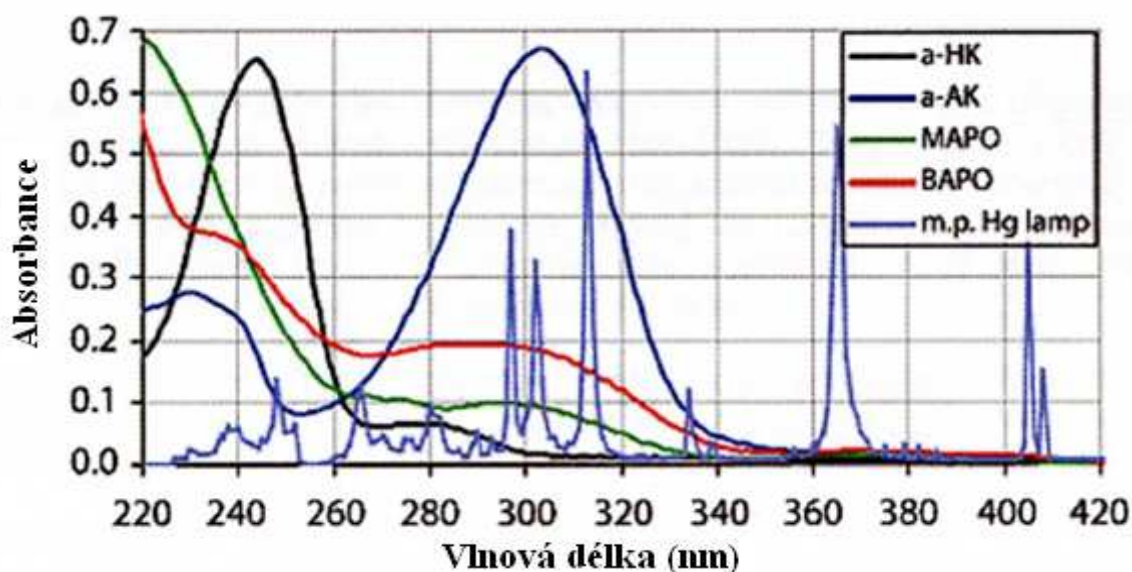
6.1.1.5 Epikote E246 (Epilox T 19-34/700)

Modifikovaná nízkoviskozní epoxidová pryskyřice, využívaná pro polyadiční reakce. Základní surovinou je opět Bisfenol A. Modifikuje se Bisfenolem F, který zabraňuje krystalizaci. Molekulová hmotnost se pohybuje v rozmezí $M_w = 165 - 180$ g/mol. Používá se jako odlévací, impregnační, laminační pryskyřice, jako lepidlo nebo pojivo pro materiály ke hnětení. [37]

6.1.2 Tvrdidla

6.1.2.1 Irgacure 819 - BAPO

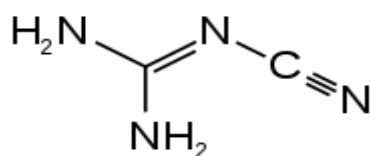
Bisacylfosfin oxid jinak též BAPO je jeden s neefektivnějších fotoiniciátorů pro UV vytvrzování i do větších tlouštěk materiálu. Používá se pro průhledné laky, laky na dřevo, pigmentové potahy, výrobky s větší tloušťkou stěny (kompozity, lepidla, gely, povlaky). Dávkuje se v množství 0,5 – 3% na hmotnost pryskyřice. Rozsah absorbovaných vlnových délek fotoiniciátoru BAPO je uveden na Obr. 37. [38]



Obr. 37 Absorbční spektrum pro BAPO [9]

6.1.2.2 Dikyandiamid – DICY

DICY velmi často používaným stálým tvrdidlem pro vytvrzování kompozitních materiálů. DICY má konzistenci bílého prášku o hustotě $\rho = 1,40 \text{ g/cm}^3$. Je stálý do vysokých teplot, taví se až při teplotě $T = 209 - 212 \text{ }^\circ\text{C}$. Mimo využití jako tvrdidlo se používá pro výrobu melaminu, barviv, sulfanilamidu, akceleratorů pro kaučuky. Strukturní vzorec DICY je uveden na Obr. 38. [39] [40]



Obr. 38 Dikyandiamid [39]

6.1.2.3 Urychlovač na bázi sekundárního aminu

Jedná se o akcelerátor pro DICY vytvrzované epoxidy. Je vysoce stálý při pokojové teplotě. Nad svojí aktivační teplotou vysoce urychluje proces vytvrzení. Je dodáván ve formě jemně rozdrčeného krystalického prášku. Zlepšuje teplotu skelného přechodu vytvrzených pryskyřic. Používá se pro teplem vytvrzitelné kompozity, prepregy, lepidla.

6.1.2.4 BF_3 komplex

Je viskózní tmavě hnědá kapalina používána jako tvrdidlo pro epoxidové pryskyřice o hustotě $\rho = 1,075 \text{ g/cm}^3$ a bodem varu $T_v = 170 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.2 Diferenciální snímací kalorimetrie

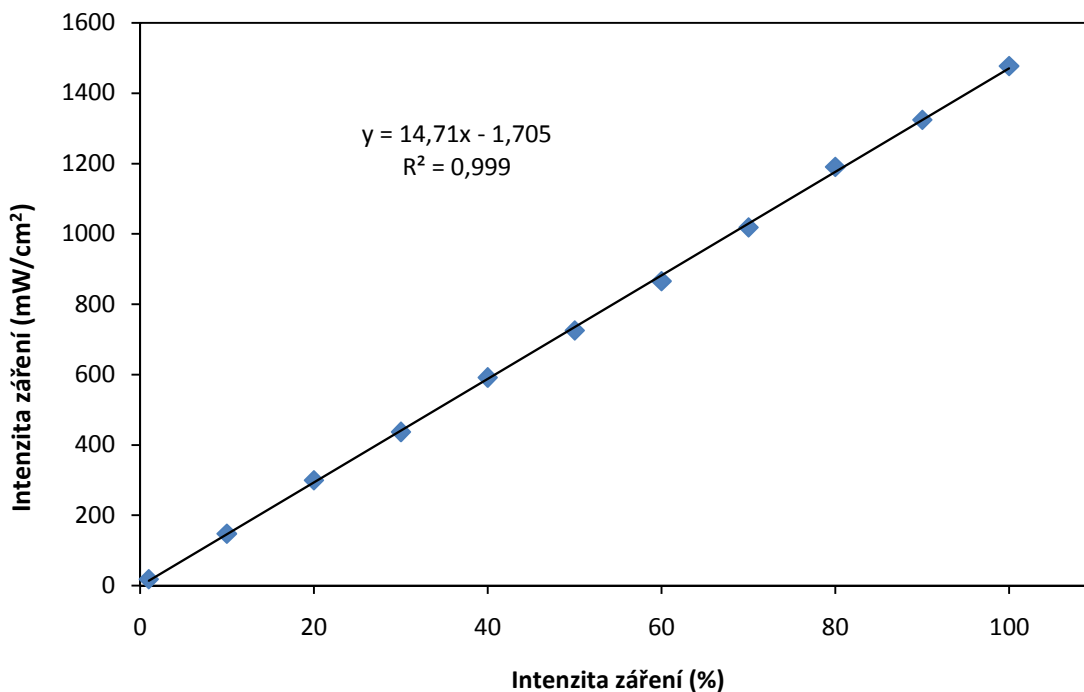
Pro vyhodnocování průběhu radikálové a iontové reakce akrylátů a epoxidů se používal DSC kalorimetr METTLER TOLEDO se zabudovaným DSC 1 – Star systémem viz. Obr. 39. Měření probíhalo izotermicky při dvou teplotách $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ v inertní atmosféře N_2 . [41]



Obr. 39 DSC 1 – METTLER TOLEDO [41]

Zdrojem UV záření byl přístroj Hamamatsu LC 8 model 9588-01. Příklad byl vybaven ovládacím panelem na zdroji záření s nastavitelnou hodnotou intenzity záření v (%). Intenzita záření je nejčastěji uváděna v jednotkách (mW/cm^2). Převod intenzity záření v (%) na intenzitu záření v jednotkách (mW/cm^2) je uveden na Obr. 40. Intenzita záření v (%) je

přímo úměrná intenzitě záření v (mW/cm^2). Vlnová délka světla dopadající na vzorek se pohybovala v rozmezí 300 – 450 nm ($\varnothing 365\text{nm}$) [42].



Obr. 40 Intenzita záření UV lampy

6.3 Příprava a měření vzorků

Příprava vzorku spočívala ve smíchání přesně odvážených hmotností, s přesností na čtyři desetinná místa, oligomeru nebo monomeru, a k němu přidaného příslušného množství fotoiniciátoru nebo tvrdidla. Míchání směsi se provádělo tyčinkou v lahvičkách z hnědého skla. Základní tři směsi tvořily akrylátové tekuté monomery SR 339, SR 399, SR 454 s práškovým fotoiniciátorem BAPO v množství 0,8 % na navážku monomeru.

Použité hybridní systémy byly čtyři a byly kombinací složení dvou epoxidových pryskyřic Epikote E246, CHS - Epoxy 510, k nim náležitých tvrdidel (směsi dikyandiamidu s urychlovačem a BF_3 komplexu) a akrylátu SR 339 s fotoiniciátorem BAPO. Přehled hybridních systémů je uveden v tabulce 1. Obsah složek se vztahuje na teoretickou hmotnost 100g čistého epoxidu.

Do pícky DSC přístroje byl vzorek vkládán v otevřených hliníkových miskách o průměru $d = 5,5$ mm a ploše $0,2375$ cm², jako referenční vzorek byla použita prázdná otevřená miska se stejnými parametry jako miska se vzorkem.

Název směsi	Epoxid		Tvrdivlo pro epoxid		Akrylát		Tvrdivlo pro akrylát
	Název	m (g)	Název	m (g)	Název	m (g)	BAPO m (g)
Hybridní systém 1	E 246	100	BF3 komplex	5,26	SR 339	21,05	0,17
Hybridní systém 2	E 510	100	BF3 komplex	5,26	SR 339	21,05	0,17
Hybridní systém 3	E 246	100	DICY + urychlovač	16,44	SR 339	23,30	0,19
Hybridní systém 4	E 510	100	DICY + urychlovač	15,31	SR 339	23,10	0,18

Tab. 1 Přehled hybridních systémů

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

7.1 Vliv vstupních parametrů na reakční teplo

Nastavení vstupních parametrů a podmínek pro vytvrzování UV zářením hraje důležitou roli pro dosažení požadovaných vlastností zajištěním dostatečné konverze. Změřením těchto vlivů v čistých složkách je možné zjistit parametry pro dostatečné vytvrzení směsi hybridních materiálů, které obsahují jak světlem vytvrditelné složky, tak složky na světlo neúčinné. Nejprve se tedy bylo nutné zaměřit na charakterizaci vstupních podmínek u různých funkčních akrylátových monomerů a jejich vzájemné porovnání. Při srovnávání materiálů se měnily parametry jako doba osvětlení (vliv času), intenzita záření (vliv intenzity) a hmotnost navážky vzorku (vliv hmotnosti). Vyhodnocení naměřených výsledků spočívalo v porovnání entalpií jednotlivých reakcí.

7.1.1 Vliv času

Vlivem času je míněna doba, po kterou je zkoumaný materiál vystaven UV záření. Pro srovnání vlivu času bylo nutné zachovat ostatní vstupní podmínky konstantní. Vstupní podmínky byly pro všechny materiály SR 339, SR 399, SR 454 následující:

- Teplota 30 °C
- Intenzita záření 1 %
- Hmotnost 12 – 13 mg

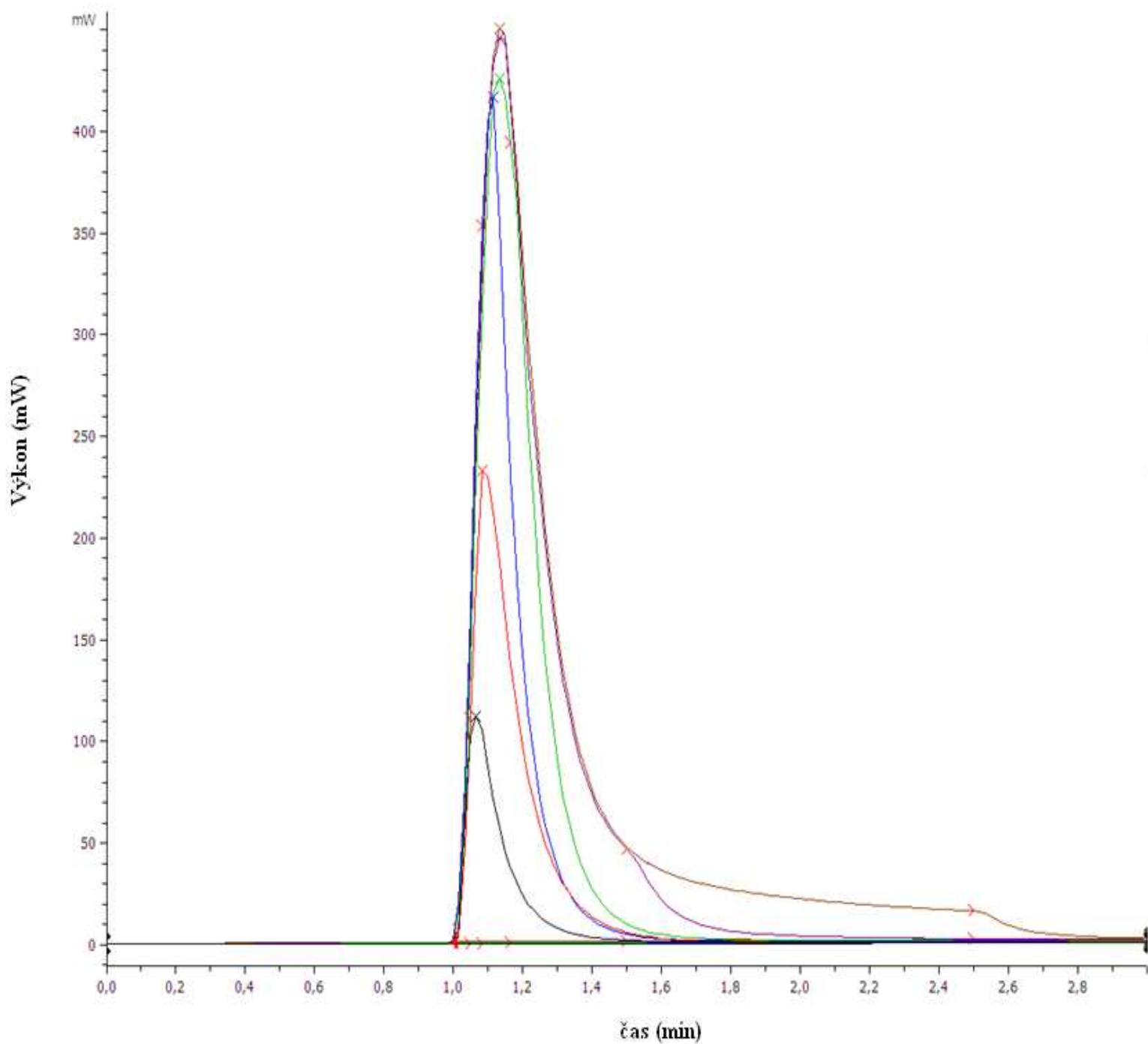
Celkové uvolněné teplo během reakce se zjistí integrací plochy pod píkem naměřeného průběhu vytvrzovací křivky. Tato hodnota odpovídá celkovému uvolněnému teplu během reakce a po podělení této hodnoty navážkou vzorku se získá celková entalpie reakce ΔH_t pro různou dobu osvětlení. Pro každý materiál bylo naměřeno sedm hodnot různých dob osvětlení. Vyzářené dávky, tedy energie dopadající na plochu vzorku za čas, jsou uvedeny v tabulce 2. S dobou osvětlení se vyzářená dávka vstupujícího do materiálu zvyšovala. Příklad záznamu vytvrzovací reakce je vidět na Obr. 41. Maximální konverzi odpovídala hodnota entalpie ΔH_{ISO} (J/g) uvedená v tabulce 3.

Doba osvit t (s)	1	3	5	10	20	30	90
Intenzita záření (mW/cm ²)	18	18	18	18	18	18	18
Vyzářená dávka (mJ/cm ²)	18	54	90	180	360	540	1620
Energie dopadající na plochu vzorku (mJ)	4,3	12,8	21,4	43	86	128	385

Tab. 2 Energie dopadající na plochu vzorku v závislosti na době osvit

ΔH_{ISO} (J/g)	404	312	368
Název vzorku	SR 339	SR 399	SR 454

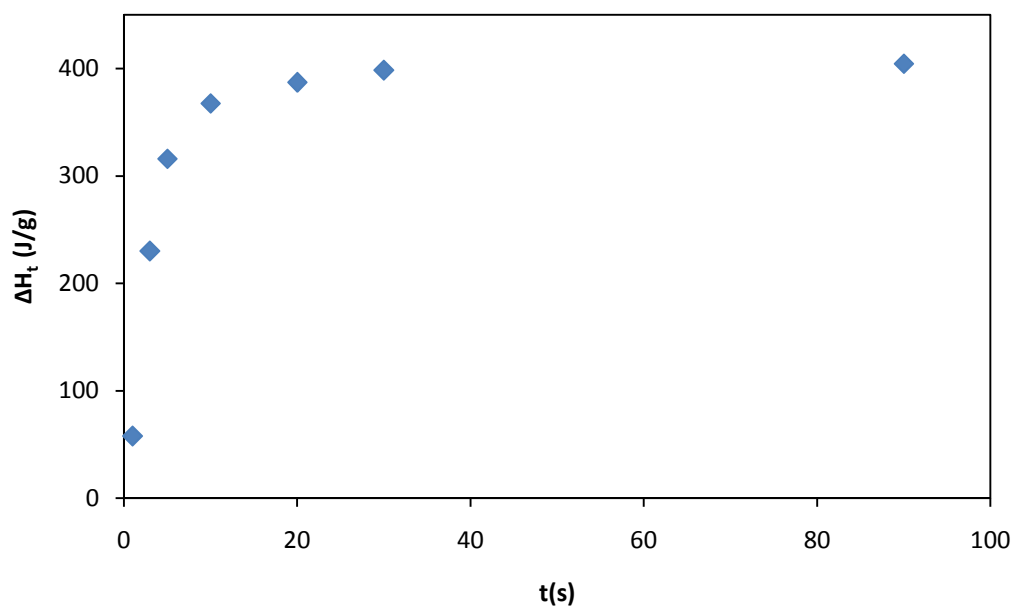
Tab. 3 Maximální dosažené entalpie při UV vytvrzování akrylátů



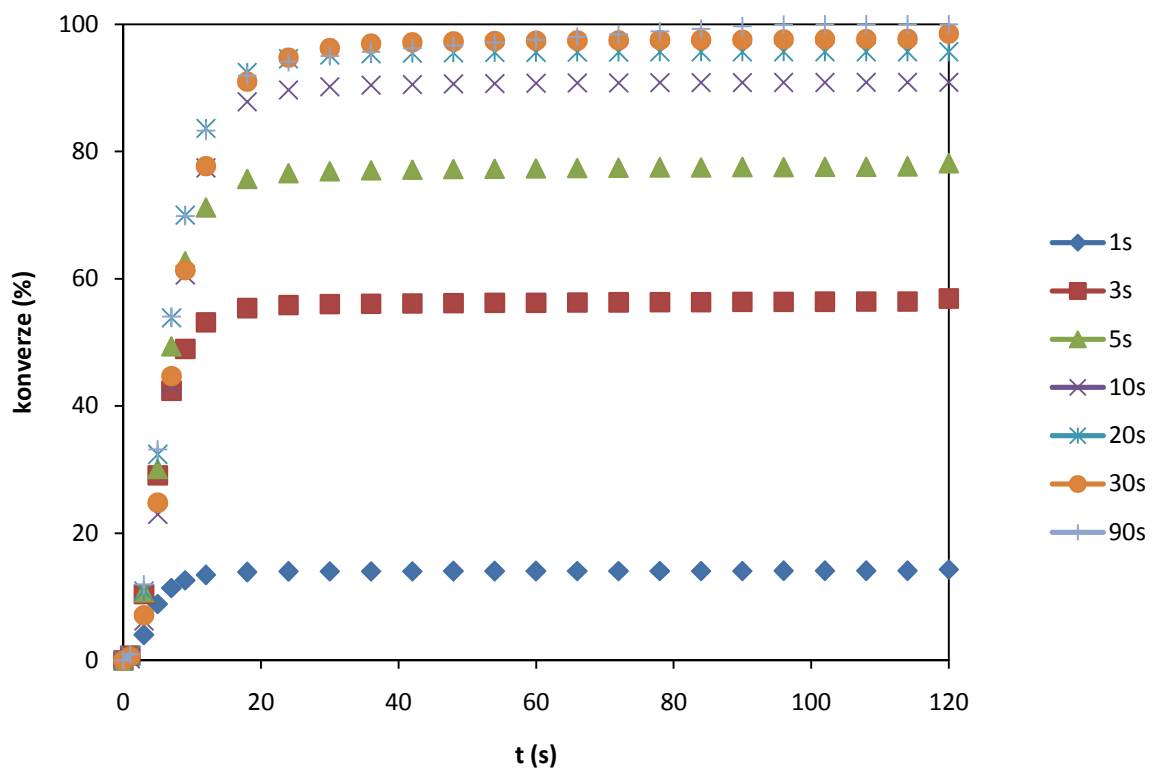
Obr. 41 Záznam průběhů reakce při UV vytvrzování akrylátů

SR 339; T = 30 °C				
Doba osvitu (s)	Intenzita záření (%)	Hmotnost navážky m (mg)	Teplo reakce (mJ)	Entalpie reakce ΔH_t (J/g)
90	1	12,36	5150	404
30	1	12,37	4926	398
20	1	12,42	4805	387
10	1	12,71	4669	367
5	1	13,94	4403	316
3	1	12,85	2955	230
1	1	13,40	774	58

Tab. 4 Naměřené hodnoty pro materiál SR 339



Obr. 42 Vliv doby osvitu na entalpii reakce pro vzorek SR 339



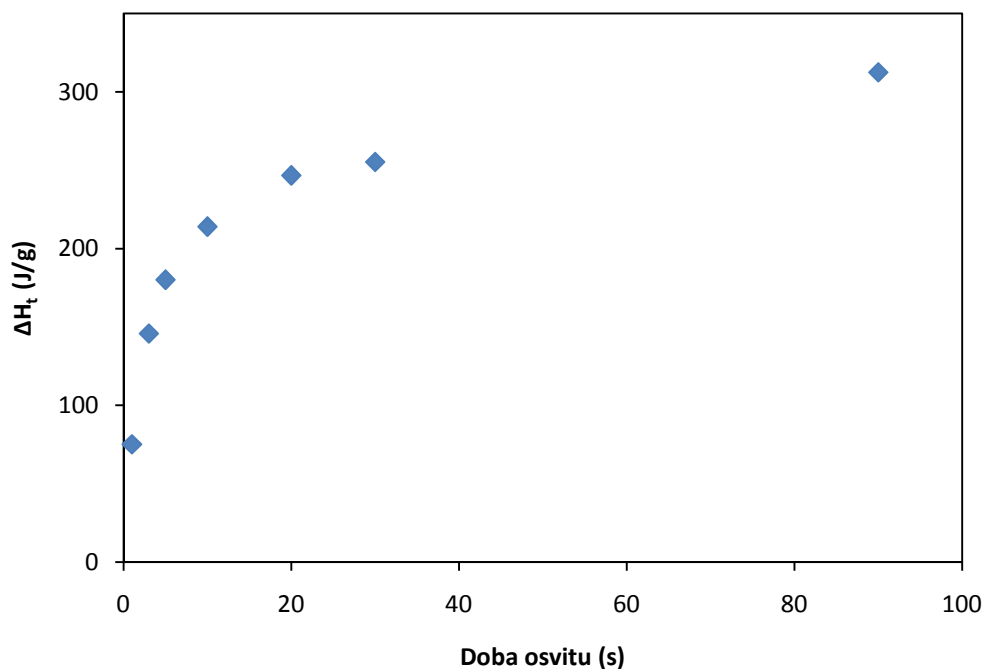
Obr. 43 Změna konverze SR 339 v čase pro různé doby osvitů

Doba osvitů t (s)	90	30	20	10	5	3	1
Konverze (%)	100	99	96	91	78	57	14

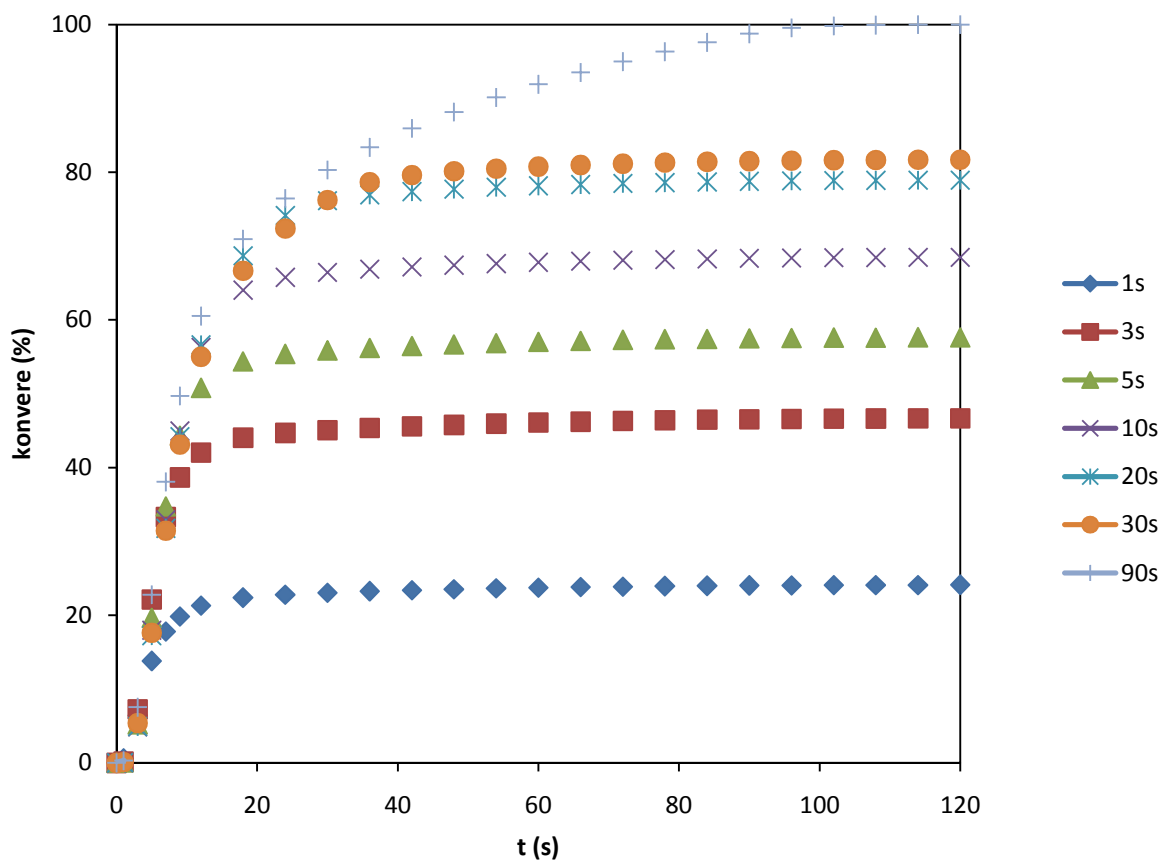
Tab. 5 Maximální dosažená konverze SR 339 pro různé doby osvitů

SR 399; T = 30 °C				
Doba osvitu (s)	Intenzita záření (%)	Hmotnost navážky m (mg)	Teplo reakce (mJ)	Entalpie reakce ΔH_t (J/g)
90	1	12,50	3930	312
30	1	12,60	3216	255
20	1	12,32	3038	247
10	1	12,58	2691	214
5	1	12,74	2293	180
3	1	12,23	1783	146
1	1	12,66	953	75

Tab. 6 Naměřené hodnoty pro materiál SR 399



Obr. 44 Vliv doby osvitu na entalpii reakce pro vzorek SR 399



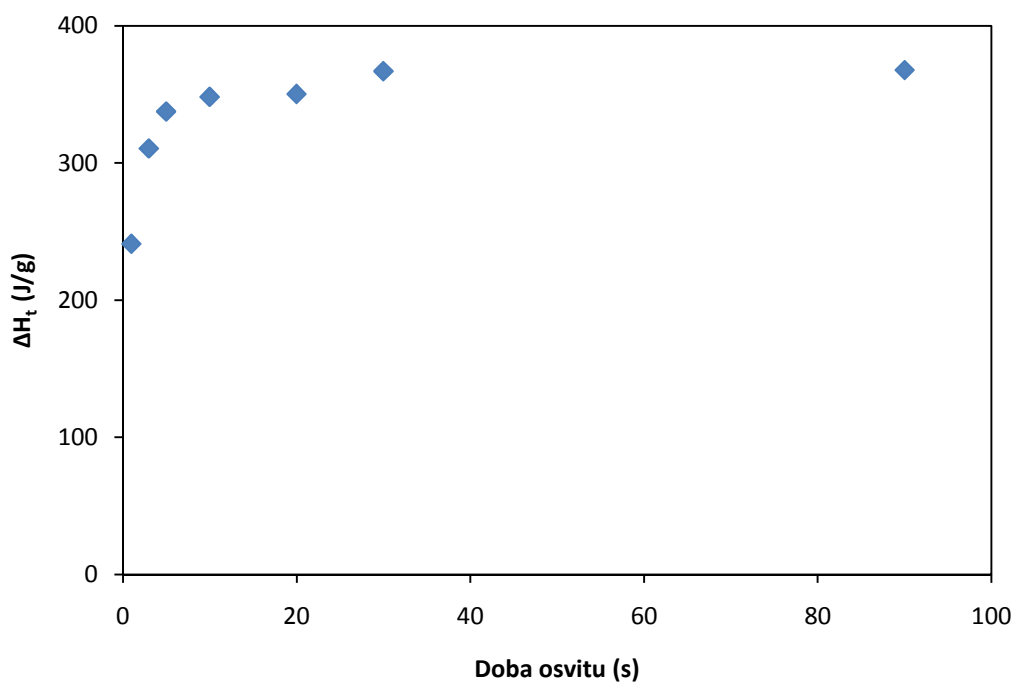
Obr. 45 Změna konverze SR 399 v čase pro různé doby osvitů

Doba osvitů t (s)	90	30	20	10	5	3	1
Konverze (%)	100	82	79	68	58	47	24

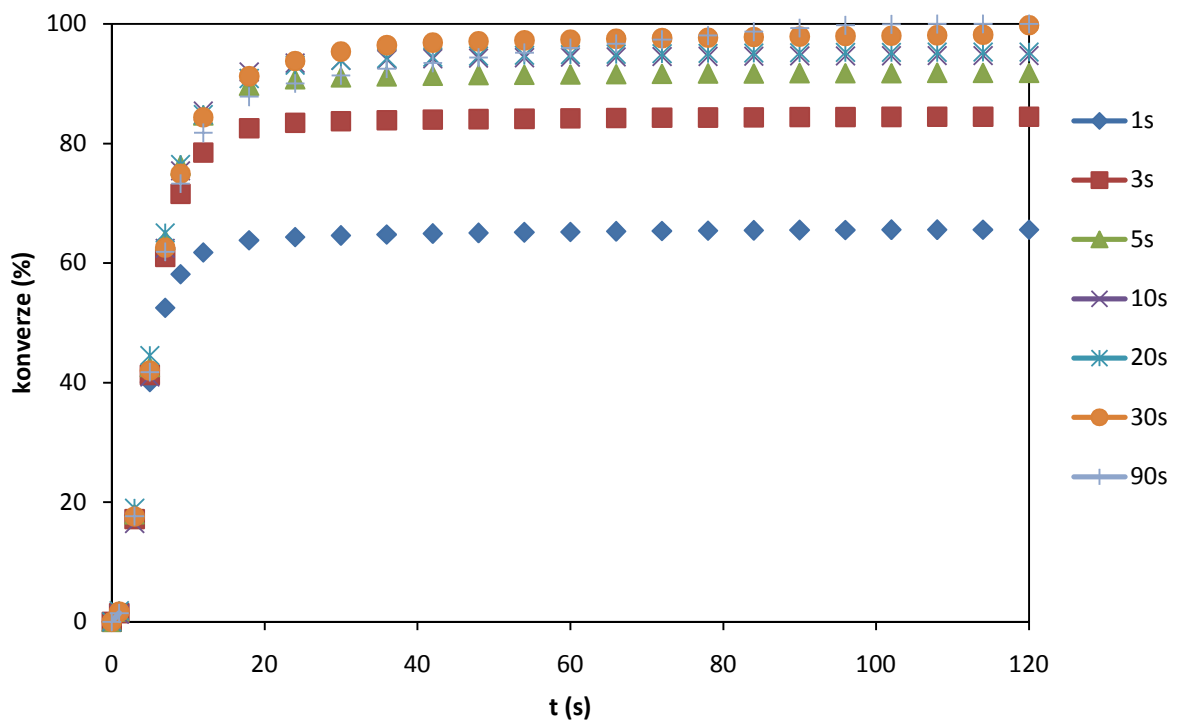
Tab. 7 Maximální dosažená konverze SR 399 pro různé doby osvitů

SR 454; T = 30 °C				
Doba osvitu (s)	Intenzita záření (%)	Hmotnost navážky m (mg)	Teplo reakce (mJ)	Entalpie reakce ΔH_t (J/g)
90	1	12,65	4650	368
30	1	12,75	4676	367
20	1	12,15	4255	350
10	1	12,42	4323	348
5	1	12,67	4275	337
3	1	12,61	3915	310
1	1	12,15	2928	241

Tab. 8 Naměřené hodnoty pro materiál SR 454



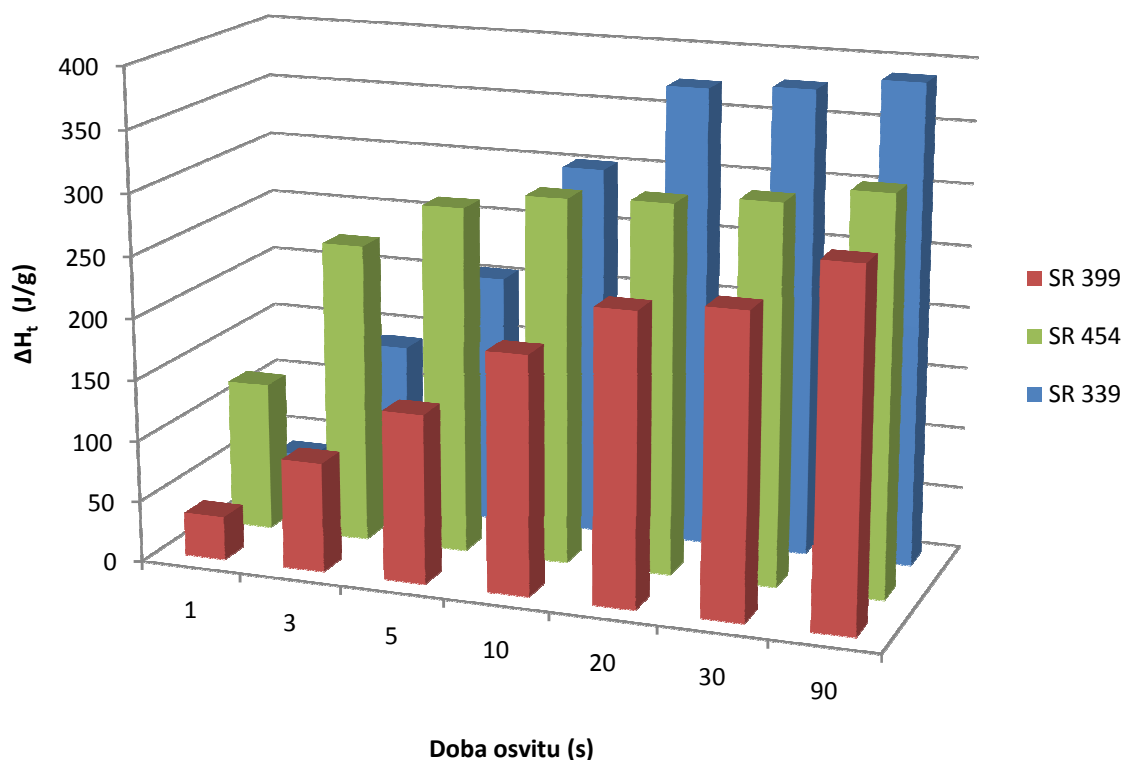
Obr. 46 Vliv doby osvitu na entalpii pro vzorek SR 454



Obr. 47 Změna konverze SR 454 v čase pro různé doby osvitů

Doba osvitů t (s)	90	30	20	10	5	3	1
Konverze (%)	100	99	95	95	92	84	66

Tab. 9 Maximální dosažená konverze SR 454 pro různé doby osvitů



Obr. 48 Srovnání entalpií reakce všech vzorků pro různé doby osvitu

Energie dodaná do směsi akrylátu s tvrdidlem se zvyšovala se zvyšující se dobou osvitu. Množství energie dodané do materiálu pro různé doby osvitu je uvedeno v tabulce 2. Teplo vyvinuté propagační reakčních skupin podporovalo rychlejší průběh reakce díky zvýšenému tepelnému pohybu. Jednofunkční akrylátová pryskyřice SR 339 uvolnila vlivem síťovací reakce nejvíce tepla. Nárůst entalpie reakce má lineární průběh až do času 10 s, kdy se konverze reakce přiblížila svému maximu, nárůst entalpie a nárůst konverze závislé na zvyšující se době osvitu je zobrazen na Obr. 42 a Obr. 43. Dalším zvyšováním doby osvitu rostla konverze velmi pozvolna až do dosažení maximálního entalpie reakce $\Delta H_{ISO} = 404 \text{ J/g}$, pro dobu osvitu 90 s. Hodnoty dosažených konverzí a entalpií reakce jsou uvedeny v tabulkách 4 a 5. Zpomalení rychlosti reakce před dosažením maximální konverze je možné přisoudit dosažení velké hustoty zesíťování, kdy dochází k omezení pohybu reakčních skupin a tím ke zpomalení propagační reakce. Konverze byla vypočítána podle rovnice (8) a hodnoty ΔH_{ISO} byly dosazeny z tabulky 3. Největší nárůst entalpie reakce a

tedy i nejrychlejší tvorbu zesíťované struktury vykazovala trojfunkční akrylátová pryskyřice SR 454. Odezva na zvyšující se vyzářenou dávku energie pro reakci SR 454 byla největší. Nárůst entalpie reakce má lineární průběh až do času 10 s, kdy se konverze reakce přiblížila svému maximu, nárůst entalpie reakce a nárůst konverze závislé na zvyšující se době osvitu je zobrazen na Obr. 46 a Obr. 47. Maximální konverze dosáhl trojfunkční akrylát SR 454 při době osvitu 90s. Maximální dosažená entalpie reakce činila $\Delta H_{ISO} = 368$ J/g. Hodnoty dosažených konverzí a entalpií reakce jsou uvedeny v tabulkách 8 a 9. Poslední z trojice akrylátů, pětifunkční SR 399, měl nejmenší entalpii reakce. Maximální konverze bylo dosaženo pro dobu osvitu 90 s a hodnota entalpie reakce činila $\Delta H_{ISO} = 312$ J/g. Hodnoty dosažených konverzí a entalpií reakce jsou uvedeny v tabulkách 6 a 7. Pětifunkční akrylát potřeboval největší množství dodané energie pro dosažení konverzí přibližující se maximální hodnotě. Lineární nárůst entalpie reakce je jako u předchozích vzorků vidět do hodnoty doby osvitu 10 s, nárůst entalpie reakce a nárůst konverze závislé na zvyšující se době osvitu je zobrazen na Obr. 44 a Obr. 45. Srovnání entalpií reakce tří akrylátů o různé funkčnosti pro vybrané časy je vidět na Obr. 48.

7.1.2 Vliv intenzity

Vlivem intenzity se mění změna intenzity dopadajícího UV záření na zkoumaný vzorek. Intenzita záření je další důležitý parametr, který má nemalý vliv na průběh a stupeň konverze. Pro srovnání vlivu intenzity záření bylo nutné zachovat ostatní stejné vstupní podmínky. Vstupní podmínky byly pro všechny materiály SR 339, SR 399, SR 454 následující:

- Teplota 30 °C
- Doba osvitu 1s
- Hmotnost 12 – 13 mg

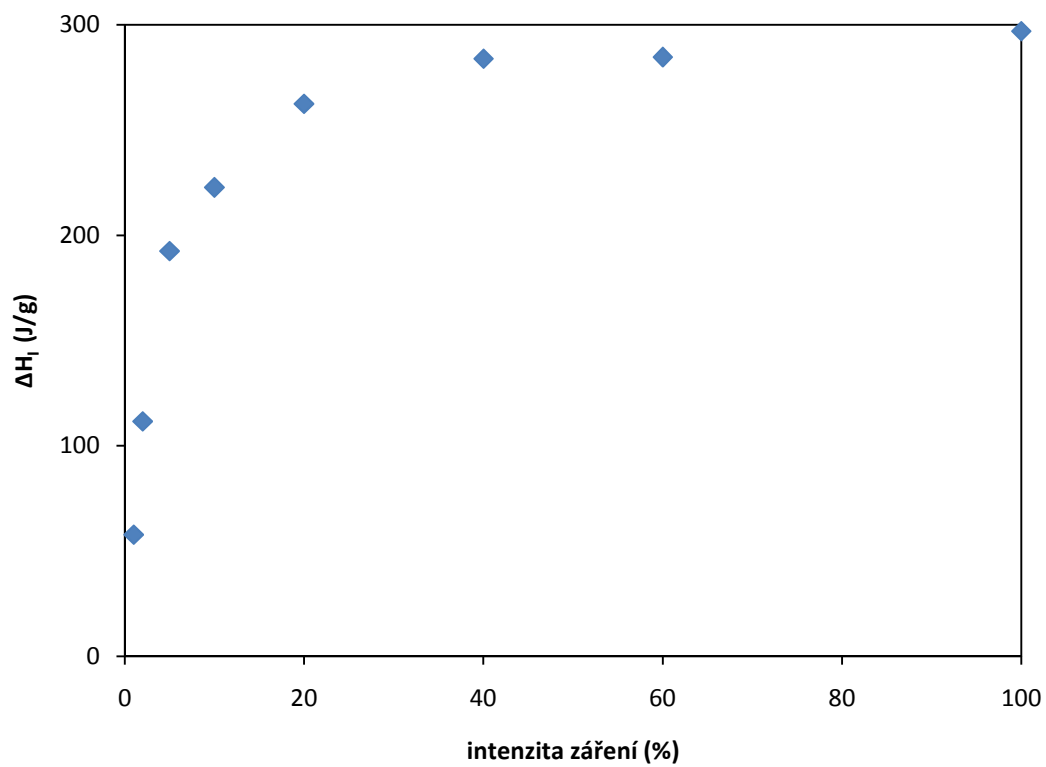
Pro zjištění celkového uvolněného tepla během reakce se počítala integrace plochy pod píkem naměřeného průběhu vytvrzení. Tato hodnota odpovídala celkovému uvolněnému teplu během reakce a po podělení této hodnoty navázkou vzorku se získá celková entalpie reakce ΔH_I pro různou intenzitu záření. Pro každý materiál bylo naměřeno osm hodnot různých intenzit záření. Vyzářená dávka, tedy energie dopadající na plochu vzorku jsou uvedeny v tabulce 10. Se zvyšující se intenzitou záření se vyzářená dávka vstupujícího do materiálu zvyšovala. Maximální konverzi odpovídala hodnota entalpie ΔH_{ISO} (J/g) uvedená v tabulce 3.

Intenzita záření (%)	1	2	5	10	20	40	60	100
Intenzita záření (mW/cm ²)	18	29	57	147	299	591	865	1477
Doba osvitů (s)	1	1	1	1	1	1	1	1
Vyzářená dávka (mJ/cm ²)	18	29	57	147	299	591	865	1477
Energie dopadající na plochu vzorku (mJ)	4,3	6,9	14	35	71	140	205	351

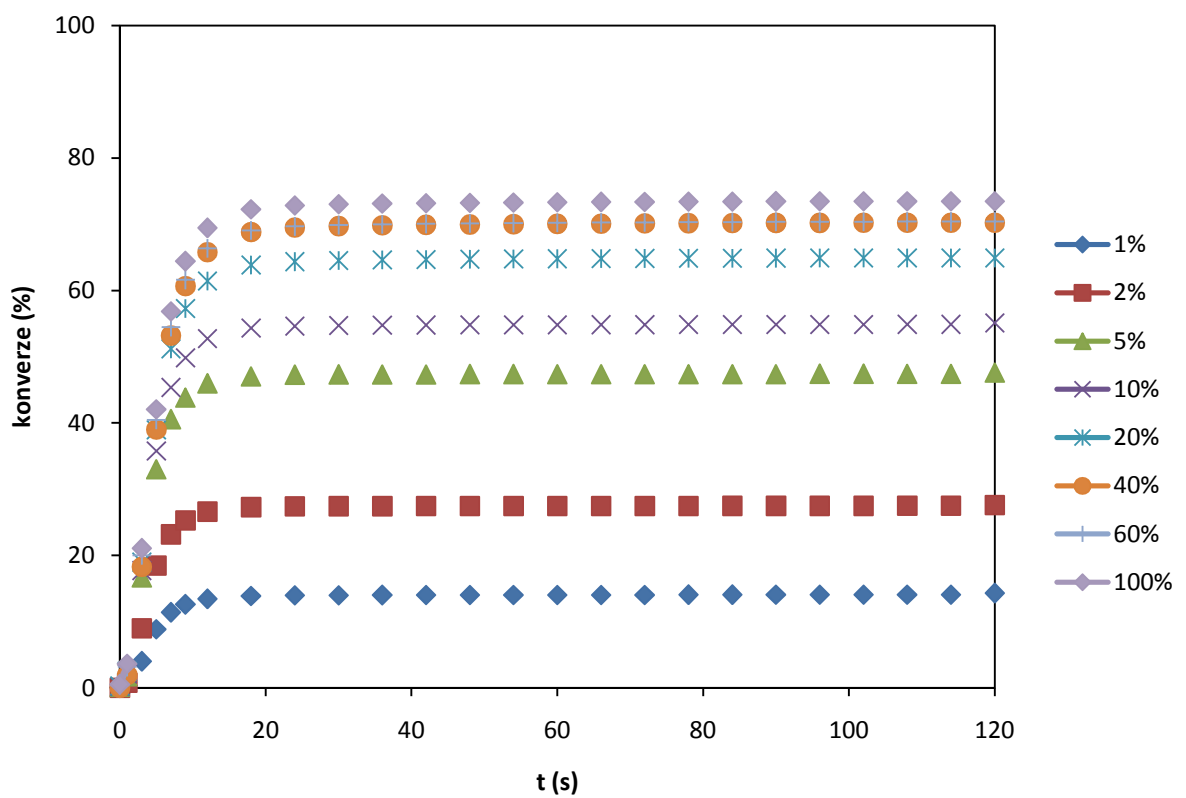
Tab. 10 Energie dopadající na plochu vzorku za jednu sekundu pro různé intenzity záření

SR 339; T = 30 °C				
Intenzita záření (%)	Doba osvitů (s)	Hmotnost navážky m (mg)	Teplo reakce (mJ)	Entalpie reakce ΔH_I (J/g)
100	1	13,13	3900	297
60	1	13,34	3796	285
40	1	13,09	3717	284
20	1	12,92	3391	262
10	1	13,12	2922	223
5	1	12,95	2493	192
2	1	12,68	1416	112
1	1	13,40	774	58

Tab. 11 Naměřené hodnoty pro materiál SR 339



Obr. 49 Vliv změny intenzity záření na entalpii reakce pro vzorek SR 339



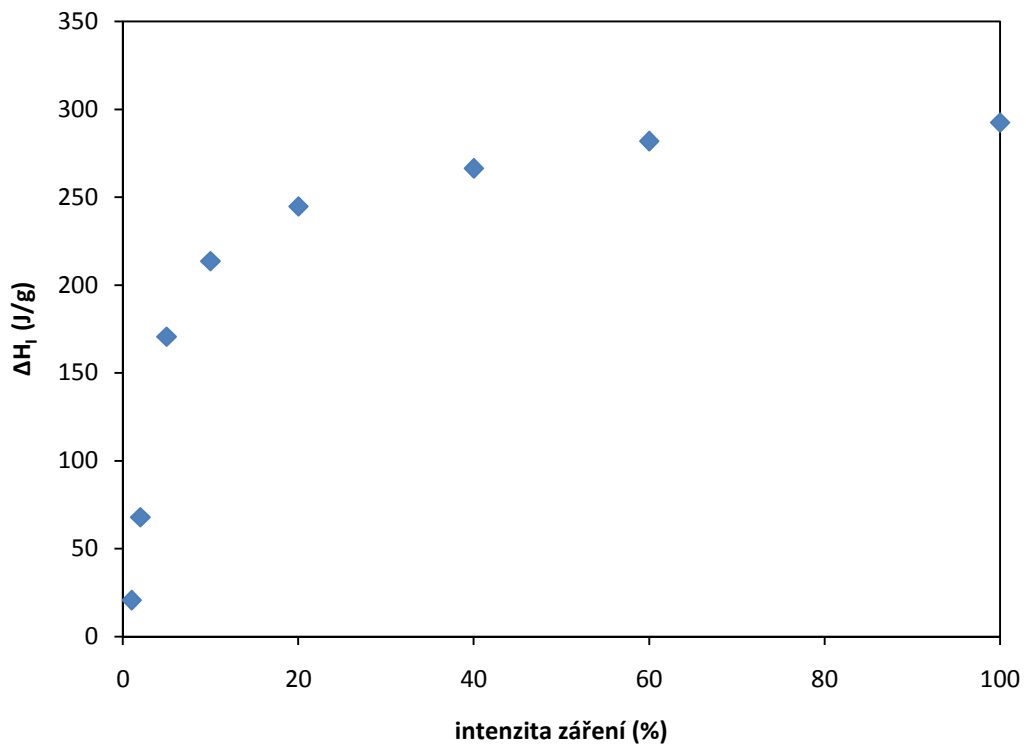
Obr. 50 Změna konverze SR 339 v čase pro různé intenzity záření

Intenzita záření (%)	100	60	40	20	10	5	2	1
Konverze (%)	73	70	70	65	55	48	28	14

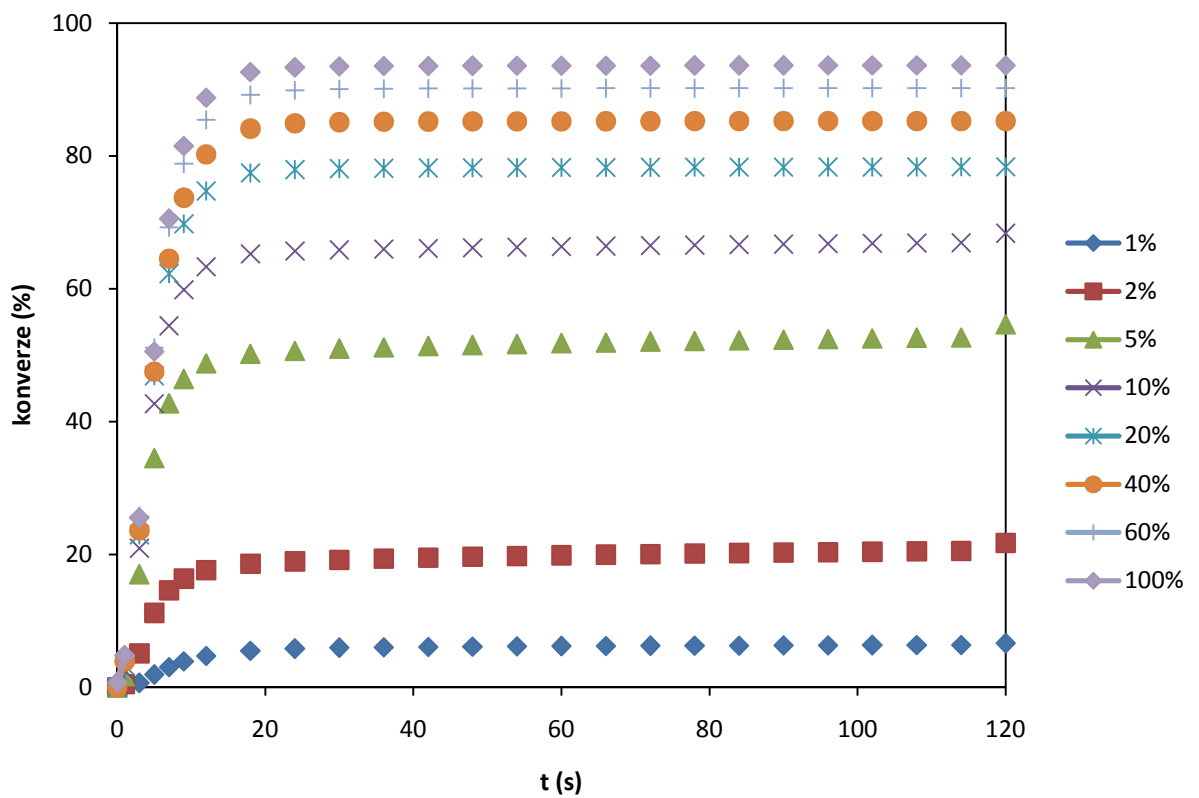
Tab. 12 Maximální dosažená konverze SR 339 pro různé intenzity záření

SR 399; T = 30 °C				
Intenzita záření (%)	Doba osvitu (s)	Hmotnost navážky m (mg)	Teplo reakce (mJ)	Entalpie reakce ΔH_I (J/g)
100	1	14,55	4255	292
60	1	14,08	3968	282
40	1	14,87	3960	266
20	1	14,41	3526	245
10	1	14,04	2998	214
5	1	14,72	2512	171
2	1	14,78	1003	68
1	1	26,17	541	21

Tab. 13 Naměřené hodnoty pro materiál SR 399



Obr. 51 Vliv změny intenzity záření na entalpii reakce pro vzorek SR 399



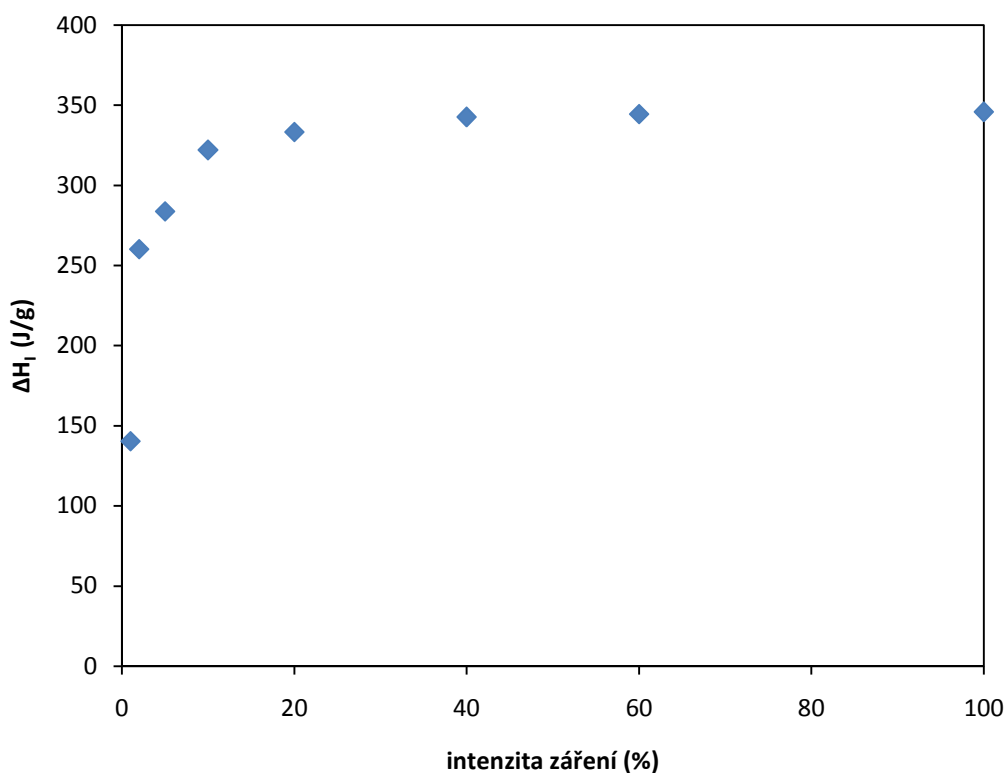
Obr. 52 Změna konverze SR 399 v čase pro různé intenzity záření

Intenzita záření (%)	100	60	40	20	10	5	2	1
Konverze (%)	94	90	85	78	68	55	22	7

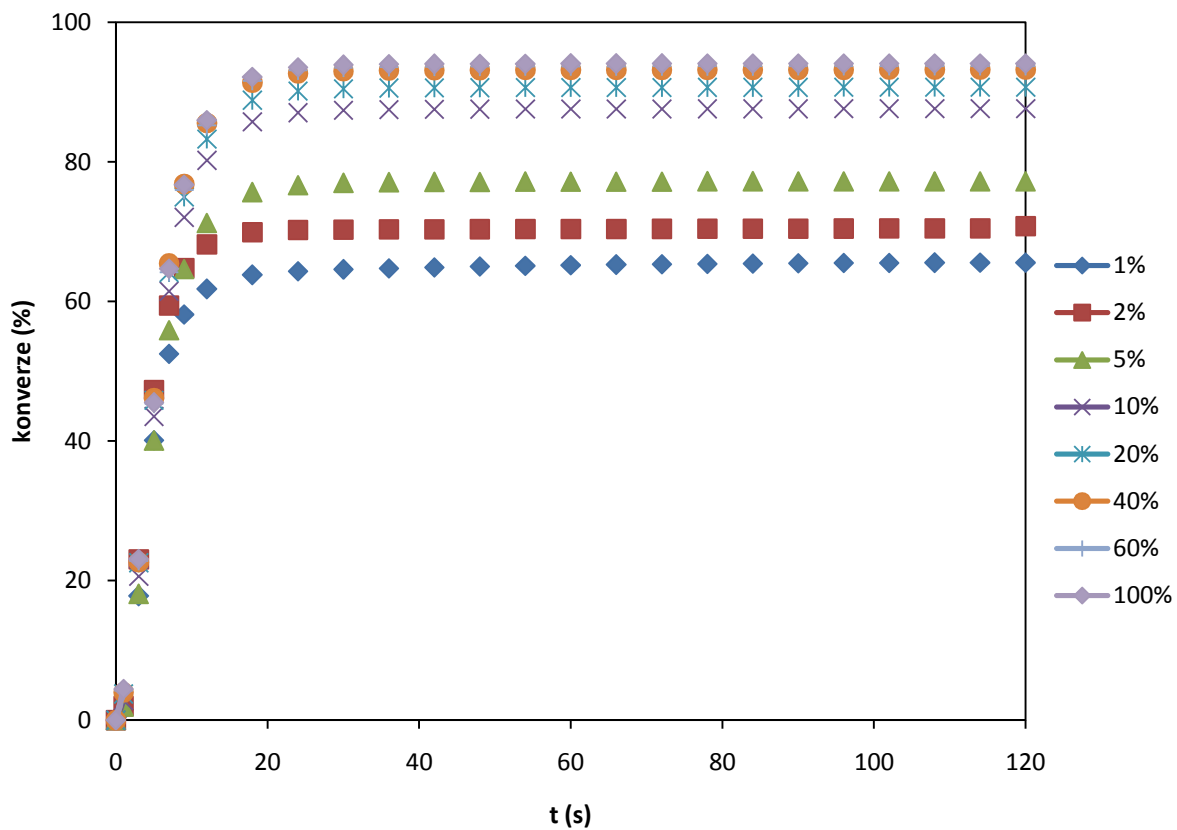
Tab. 14 Maximální dosažená konverze SR 399 pro různé intenzity záření

SR 454; T = 30 °C				
Intenzita záření (%)	Doba osvitu (s)	Hmotnost navážky m (mg)	Teplo reakce (mJ)	Entalpie reakce ΔH_I (J/g)
100	1	13,89	4805	346
60	1	13,78	4748	345
40	1	13,10	4489	343
20	1	13,24	4414	333
10	1	13,45	4332	322
5	1	13,80	3917	284
2	1	11,75	3057	260
1	1	12,15	2928	241

Tab. 15 Naměřené hodnoty pro materiál SR 454



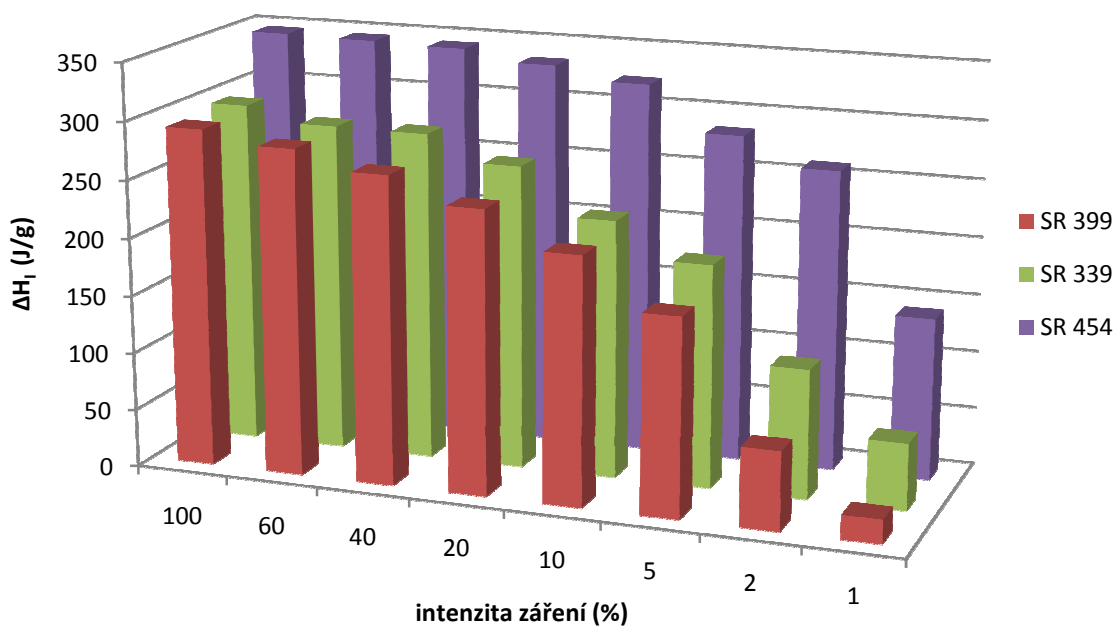
Obr. 53 Vliv změny intenzity záření na entalpii reakce pro vzorek SR 454



Obr. 54 Změna konverze SR 454 v čase pro různé intenzity záření

Intenzita záření (%)	100	60	40	20	10	5	2	1
Konverze (%)	94	94	93	91	88	77	71	66

Tab. 16 Maximální dosažená konverze SR 454 pro různé intenzity záření



Obr. 55 Srovnání entalpií reakce všech vzorků pro různé intenzity záření

Energie dodaná do směsi akrylátu s tvrdidlem se zvyšovala se zvyšující se intenzitou záření. Během měření nedosáhl ani jeden z akrylátů stoprocentní konverze, dosažené entalpie reakce všech vzorků byly nižší. Množství energie dodané do materiálu pro různé intenzity záření je uvedeno v tabulce 10. Teplo vyvinuté propagací reakčních skupin podporovalo

rychlejší průběh reakce díky zvýšenému tepelnému pohybu. Jednofunkční akrylátová pryskyřice SR 339 uvolnila vlivem síťovací reakce nejvíce tepla, nárůst entalpie reakce byl u jednofunkčního akrylátu nejrychlejší. Nárůst entalpie reakce má téměř lineární průběh až do intenzity záření 20 %, kdy se konverze reakce přiblížila svému maximu pro zvolenou konstantní dobu osvětlení, nárůst entalpie reakce a nárůst konverze závislé na zvyšující se intenzitě záření je zobrazen na Obr. 49 a Obr. 50. Dalším zvyšováním intenzity záření rostla konverze velmi pozvolna až do dosažení maximální entalpie reakce $\Delta H_I = 297 \text{ J/g}$ při hodnotě intenzity záření 100 %. Zpomalení rychlosti reakce před dosažením maximální konverze je přisuzováno dosažení velké hustoty zesíťování, kdy dochází k omezení pohybu reakčních skupin a tím zpomalení propagační reakce. Konverze byla vypočítána podle rovnice (9). Hodnoty dosažených konverzí a entalpií reakce jsou uvedeny v tabulkách 11 a 12. Trojfunkční akrylát SR 454 zvyšoval entalpii reakce do hodnoty intenzity záření 20 %, za touto hodnotou byl nárůst entalpie reakce pozvolný, nárůst entalpie reakce a nárůst konverze závislé na zvyšující se intenzitě záření je zobrazen na Obr. 51 a Obr. 52. Maximální konverze bylo dosaženo při velikosti entalpie reakce trojfunkčního akrylátu SR 454 $\Delta H_I = 346 \text{ J/g}$ při hodnotě intenzity záření 100 %. Hodnoty dosažených konverzí a entalpií reakce jsou uvedeny v tabulkách 13 a 14. Pětifunkční akrylát SR 399 měl velmi podobný průběh nárůstu entalpie reakce jako trojfunkční SR 454, nárůst entalpie reakce a nárůst konverze závislé na zvyšující se intenzitě záření je zobrazen na Obr. 53 a Obr. 54. Maximální konverze bylo dosaženo při velikosti entalpie reakce pětifunkčního akrylátu SR 399 $\Delta H_I = 292 \text{ J/g}$ při intenzitě 100 %. Hodnoty dosažených konverzí a entalpií reakce jsou uvedeny v tabulkách 15 a 16. Srovnáním dosažených entalpií reakcí tří akrylátů o různé funkčnosti pro vybrané časy je vidět na Obr. 55.

7.1.3 Vliv hmotnosti

Hmotnost má velký význam při vytvrzování vzorku a to nejen díky většímu objemu hmoty, která při reakci vyvíjí větší množství tepla, ale také kvůli větší tloušťce materiálu, kterou má světlo procházet. Vzhledem k možnostem UV záření může část vrstvy zůstat nesíťovaná. Vliv hmotnosti se měřil pro materiál SR 339, který jevil nejlepší kompatibilitu a mísitelnost s epoxidovými pryskyřicemi a dále byl použit do hybridních systémů. Měření proběhlo pro tři hmotnosti. Kromě intenzity záření byly parametry probíhajících zkoušek konstantní

- Teplota 30 °C
- Doba osvitu $t = 10\text{s}$
- Hmotnost 1 $m = 12 - 13\text{ mg}$
- Hmotnost 2 $m = 25 - 26\text{ mg}$
- Hmotnost 3 $m = 42 - 43\text{ mg}$

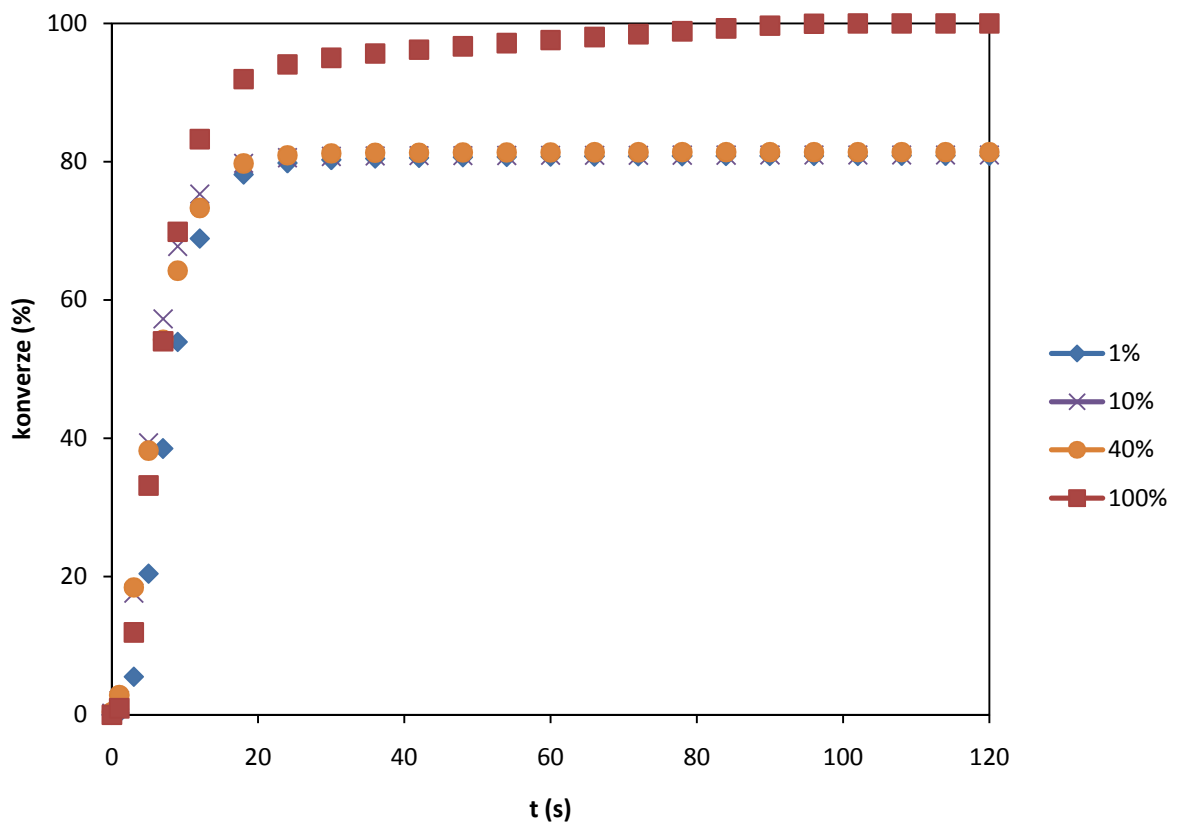
Čas 10 s byl zvolen na základě srovnání výsledků z kapitoly 7.1.1. V tomto čase nebyl vzorek zcela vytvrzen, dalším navyšováním doby osvitu byl však nárůst konverze velmi pozvolný. Vyzářená dávka prudce stoupala s navyšující se intenzitou záření, díky době osvitu 10 s. Maximální konverzi odpovídala hodnota entalpie reakce ΔH_{ISO} (J/g) uvedená v tabulce 17.

ΔH_{ISO} (J/g)	454	352	307
Hmotnost vzorku	Hmotnost 1	Hmotnost 2	Hmotnost 3

Tab. 17 Maximální dosažené entalpie reakce akrylátu SR 339 pro různé hmotnosti

SR 339; T = 30 °C; hmotnost 1				
Intenzita záření (%)	Doba osvitu (s)	Hmotnost navážky m (mg)	Teplo reakce (mJ)	Entalpie reakce ΔH_{I} (J/g)
100	10	12,64	6250	454
40	10	12,65	4679	370
10	10	12,21	4248	368
1	10	12,71	4669	367

Tab. 18 Naměřené hodnoty pro materiál SR 339 o hmotnosti 1 vzorku



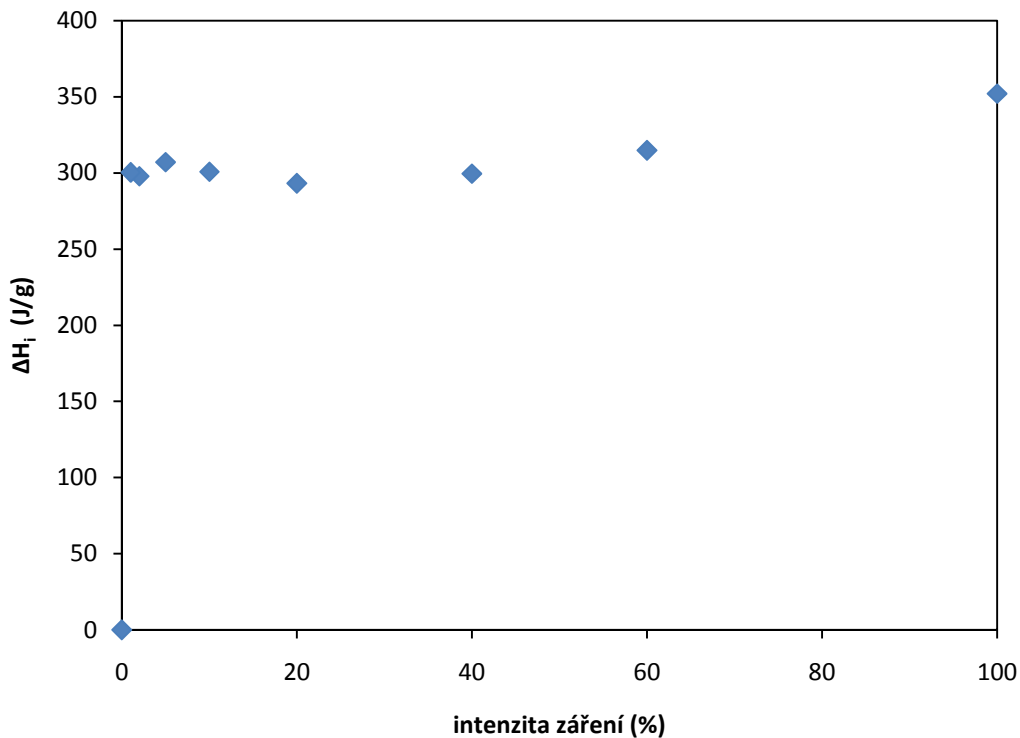
Obr. 56 Změna konverze SR 339 v čase pro různé intenzity hmotnosti 1 vzorku

Intenzita záření (%)	100	40	10	1
Konverze (%)	100	81	81	81

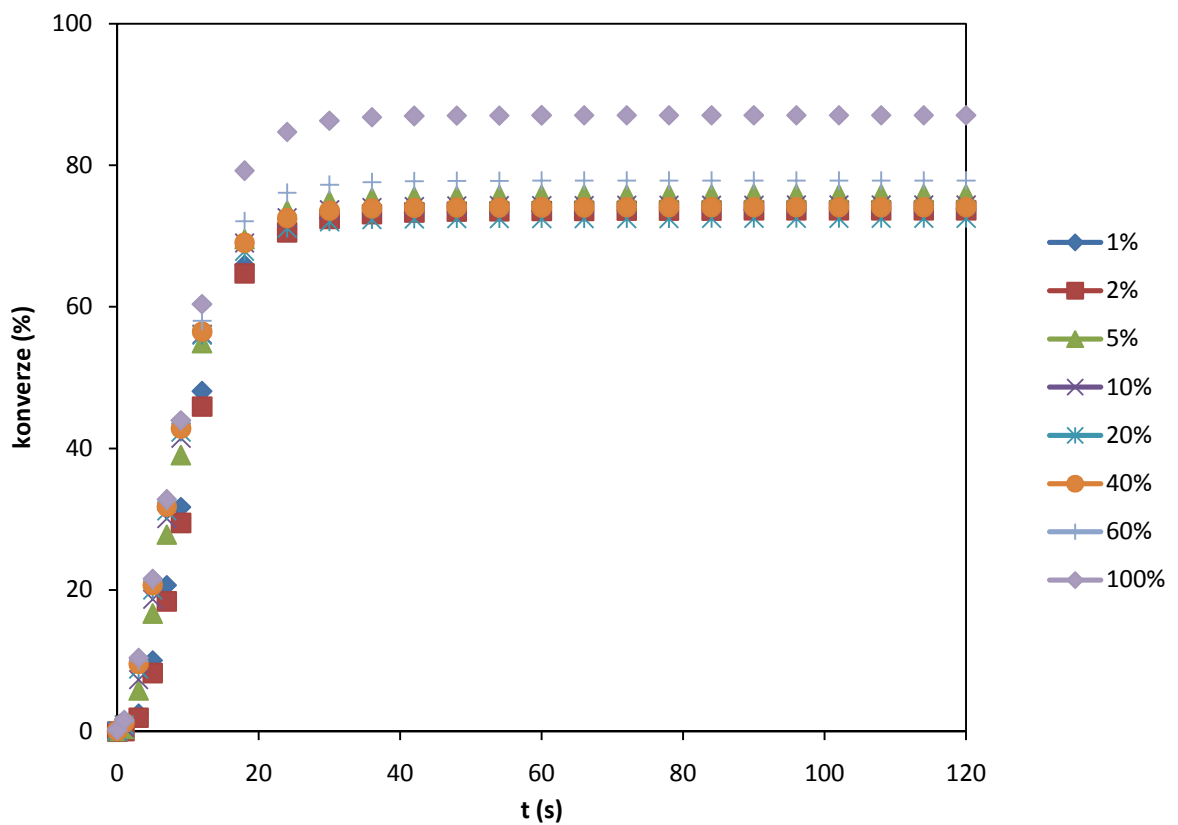
Tab. 19 Maximální dosažená konverze SR 339 pro různé intenzity o hmotnosti 1 vzorku

SR 339; T = 30 °C; hmotnost 2				
Intenzita záření (%)	Doba osvitu (s)	Hmotnost navážky m (mg)	Teplo reakce (mJ)	Entalpie reakce ΔH_I (J/g)
100	10	25,41	8946	352
60	10	25,18	7925	315
40	10	25,60	7669	300
20	10	25,44	7457	293
10	10	25,17	7570	301
5	10	25,38	7793	307
2	10	25,67	7644	298
1	10	25,51	7660	300

Tab. 20 Naměřené hodnoty pro materiál SR 339 o hmotnosti 2 vzorku



Obr. 57 Vliv změny intenzity na entalpii reakce pro vzorek SR 339 o hmotnosti 2 vzorku



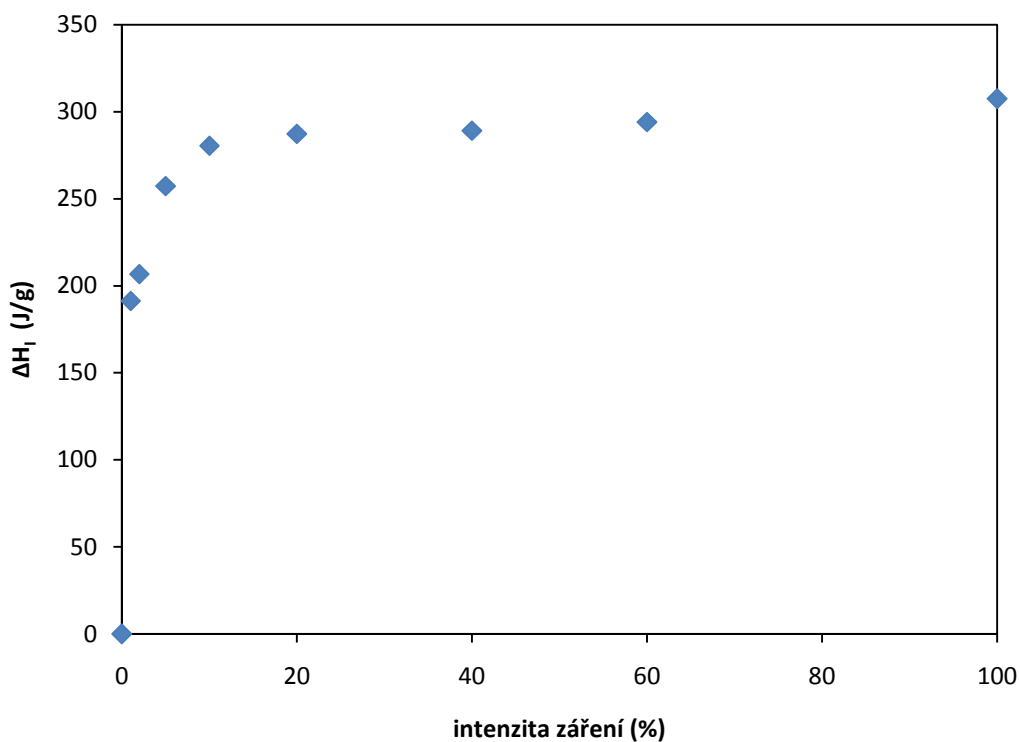
Obr. 58 Změna konverze SR 339 v čase pro různé intenzity o hmotnosti 2 vzorku

Intenzita záření (%)	100	60	40	20	10	5	2	1
Konverze (%)	87	78	74	73	74	76	74	74

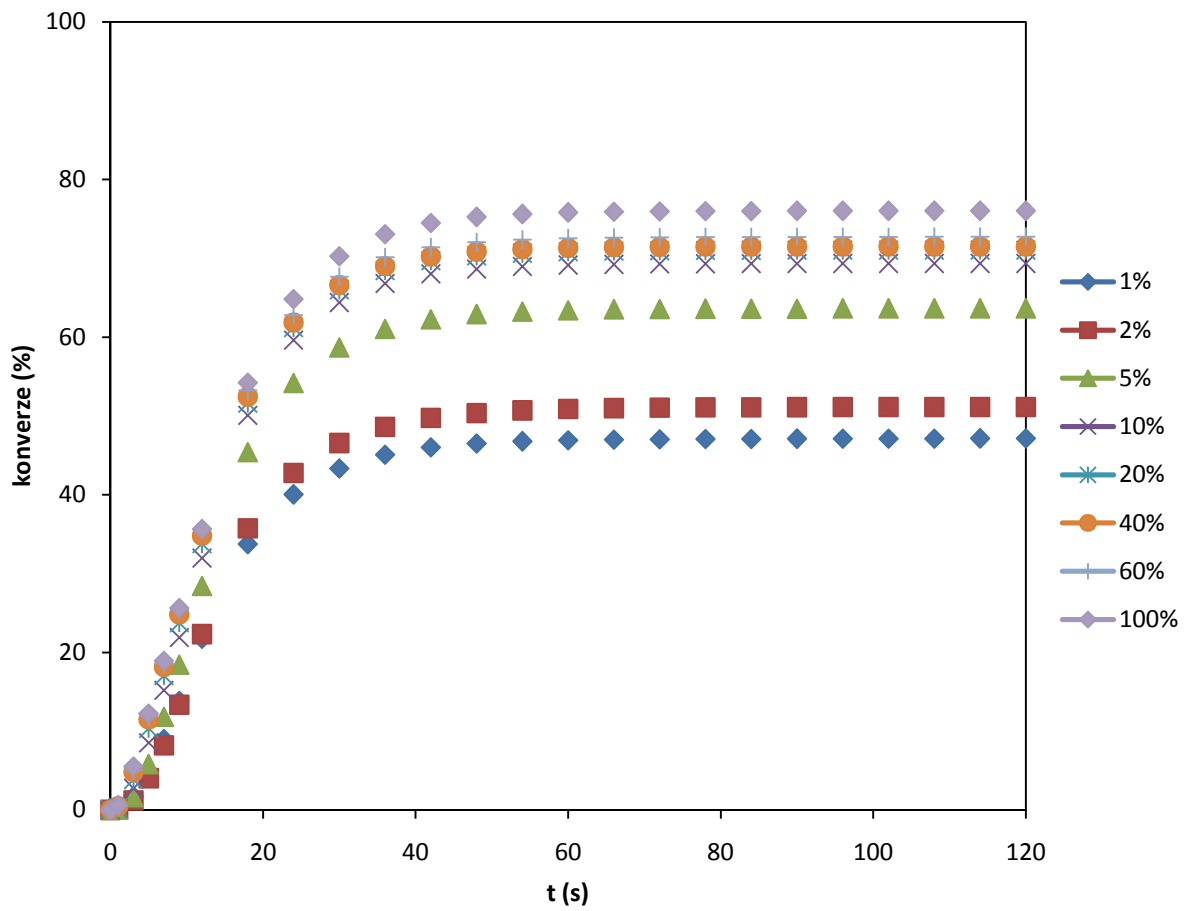
Tab. 21 Maximální dosažená konverze SR 339 pro různé intenzity o hmotnosti 2 vzorku

SR 339; T = 30 °C; hmotnost 3				
Intenzita záření (%)	Doba osvitu (s)	Hmotnost navážky m (mg)	Teplo reakce (mJ)	Entalpie reakce ΔH_I (J/g)
100	10	42,44	13044	307
60	10	42,00	12349	294
40	10	42,65	12331	289
20	10	42,47	12201	287
10	10	42,37	11882	280
5	10	42,60	10960	257
2	10	42,66	8822	207
1	10	42,58	8144	191

Tab. 22 Naměřené hodnoty pro materiál SR 339 o hmotnosti 3 vzorku



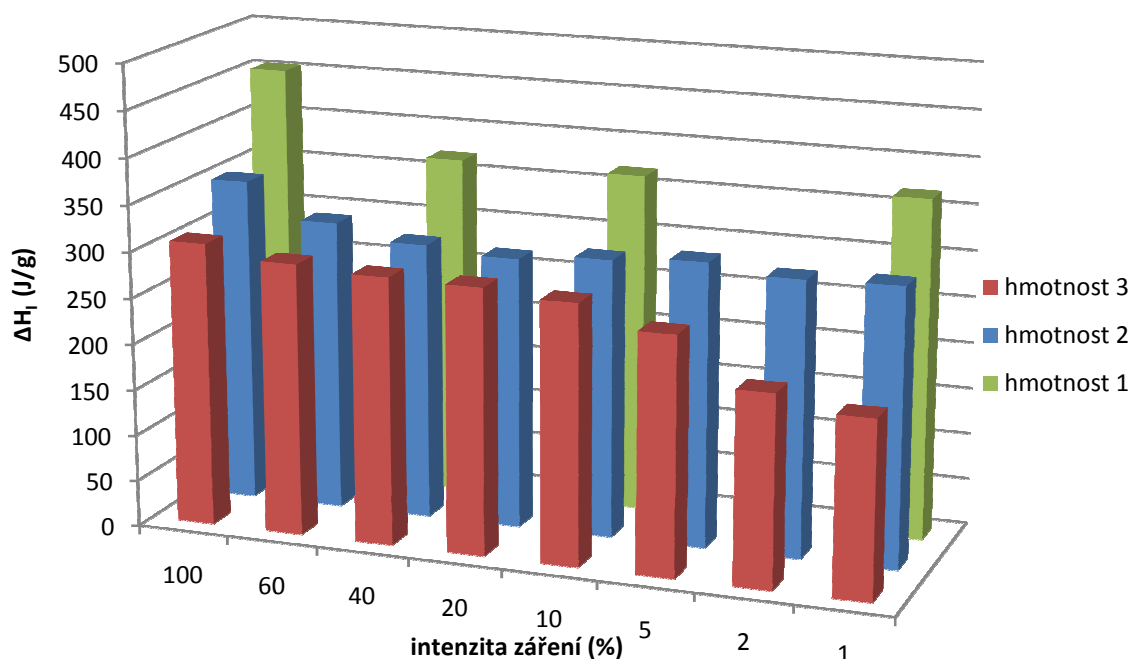
Obr. 59 Vliv změny intenzity na entalpii reakce pro vzorek SR 339 o hmotnosti 3 vzorku



Obr. 60 Změna konverze SR 339 v čase pro různé intenzity o hmotnosti 3 vzorku

Intenzita záření (%)	100	60	40	20	10	5	2	1
Konverze (%)	73	70	70	65	55	48	28	14

Tab. 23 Maximální dosažená konverze SR 339 pro různé intenzity o hmotnosti 3 vzorku



Obr. 61 Srovnání entalpií reakce SR 339 pro různé hmotnosti

Z výsledků je patrné, že k dobrému vytvrzení vzorku došlo jen v případě hmotnosti 1 a tedy i nejmenší tloušťce materiálu. V dalších dvou hmotnostech 2 a 3 je vidět hlavně rozdíl vlivu použité intenzity záření pro vytvrzování, kdy se entalpie reakcí téměř srovnala až při intenzitě záření 10 %. Z toho lze usuzovat, že zvyšováním intenzity záření se zvyšuje hloubka průniku do vrstvy materiálu. Hodnoty entalpie reakcí u vzorků hmotnosti 2 a 3 nedosáhly ani při nejvyšší intenzitě záření 100 % konverze, hodnoty dosažených entalpií reakce vzorků o hmotnosti 2 a 3 jsou uvedeny v tabulkách 20 a 22, jejich průběh při zvyšování intenzity záření je zobrazen na Obr. 57 pro hmotnost 2 a pro hmotnost 3 na Obr. 59. Nedotvrzení vzorků hmotnosti 2 a 3 je způsobeno vlivem větší tloušťky materiálu, kdy světlo nebylo schopné po dobu osvětlení proniknout přes veškerý materiál a vzorek na dně misky zůstal nevytvrzen. Průběhy dosažených konverzí s rostoucí intenzitou záření jsou zobrazeny na Obr. 58 pro hmotnost 2 a pro hmotnost 3 na Obr. 60. Shrnutí výsledných konverzí pro vzorky o hmotnosti 2 a 3 jsou uvedeny v tabulkách 21 a 23. I když byla hmotnost a tedy i rozdíl tloušťek mezi hmotnostmi 2 a 3 téměř dvojnásobný, není vidět vý-

znamný rozdíl vyvinutých entalpií reakce. Tato skutečnost svědčí o tom, že materiál spotřeboval energii dodanou zářením pro síťovací reakci, která vedla k téměř stejnému stupni konverze pro obě tloušťky. Při vzorku hmotnosti 1 bylo dosaženo nového maxima entalpie reakce. Ke zvýšení entalpie reakce došlo při maximální intenzitě záření 100%. Hodnota entalpie reakce vzorku hmotnosti 1 pro různé intenzity záření je uvedena v tabulce 17. Rychlost konverze byla nepřímo úměrná hmotnosti a tedy i tloušťce vzorku.

Doba osvitu (s)	Entalpie reakce ΔH_t (J/g)			Vyzářená dávka (mJ)
	SR 339	SR 399	SR 454	
---	---	---	---	---
90	404	312	368	387
30	398	255	367	129
20	387	247	350	86
10	367	214	348	43
5	316	180	337	22
3	230	146	310	13
1	58	75	241	4,3

Tab. 24 Srovnání výsledných entalpií reakce a vyzářené dávky pro různé doby osvitu

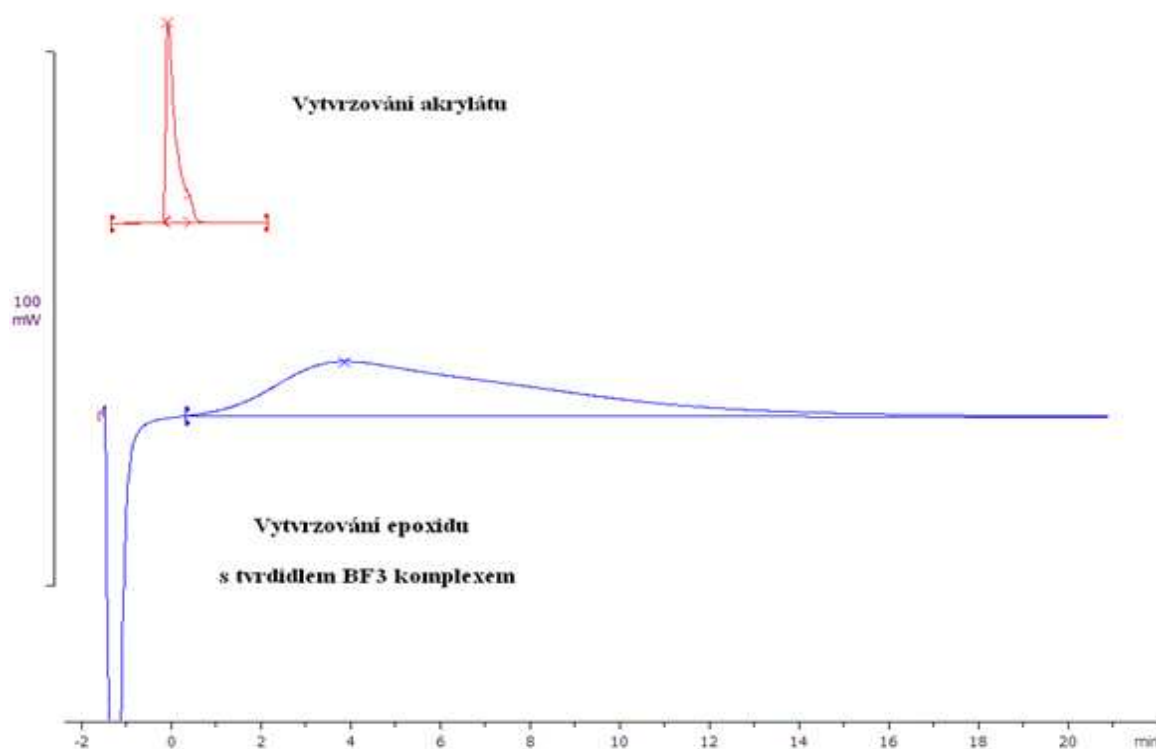
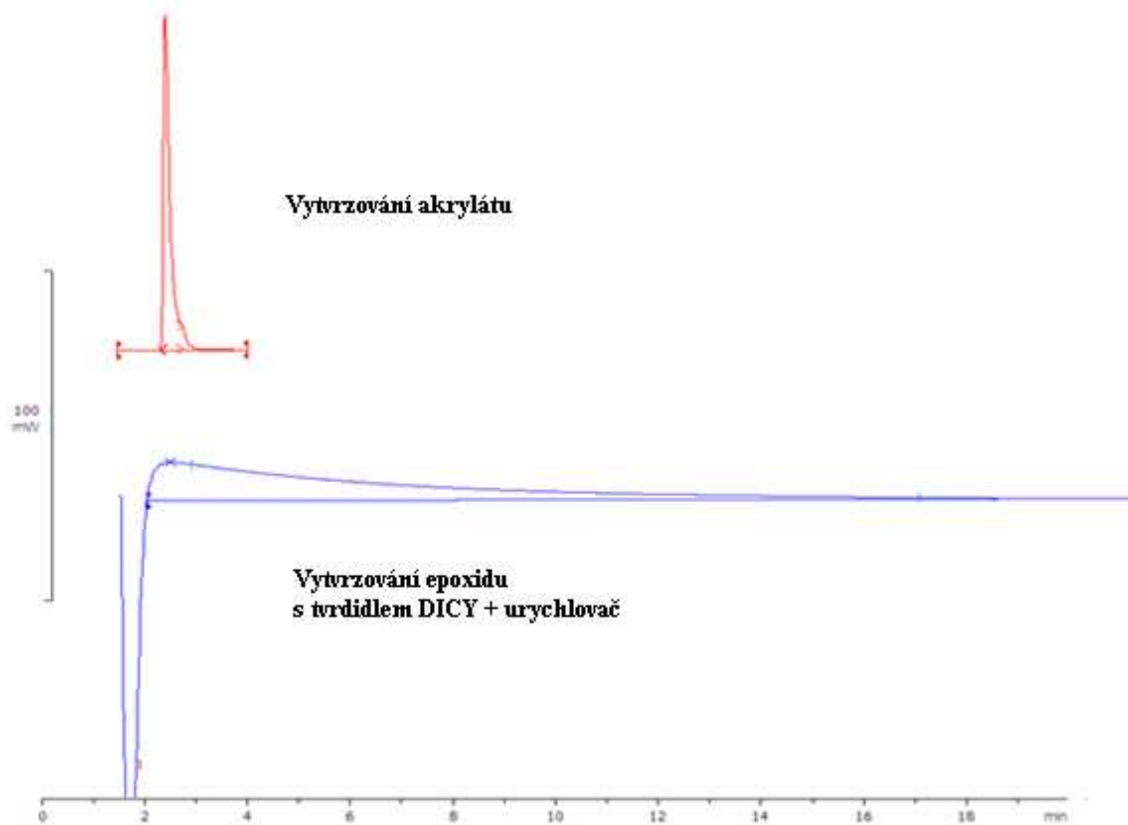
Intenzita záření (%)	Entalpie reakce ΔH_t (J/g)			Vyzářená dávka (mJ)
	SR 339	SR 399	SR 454	
---	---	---	---	---
100	297	292	346	351
60	285	282	345	205
40	284	266	343	140
20	262	245	333	71
10	223	21	322	35
5	192	171	284	14
2	112	68	260	6,9
1	58	21	241	4,3

Tab. 25 Srovnání výsledných entalpií reakce a vyzářené dávky pro různé intenzity

Doba osvitu má pro tvorbu volných radikálů zásadnější vliv, při stejné energii dopadené na povrch vzorku, jako intenzita záření. Tento fakt je dán tím, že energie pro tvorbu volných radikálů je dobou osvitu do materiálu přiváděna v postupných dávkách. Důležitou roli tedy představuje dodaná energie a čas potřebný k průniku do vrstvy materiálu. Při vysoké intenzitě záření byla energie dokonce vyšší, než jakou bylo potřeba dodat pro kompletní vytvrzení, ale vzhledem k malé době osvitu nebyl materiál schopen využít veškerou energii, která se během záření uvolnila. Doba osvitu tedy poskytuje dostatečnou zásobu času pro absorpci vyzářené energie a intenzita záření zvyšuje vyzářenou dávku energie, navíc má intenzita záření vliv na lepší průnik do hloubky materiálu. Nejcitlivější a nejreaktivnější vzorek byl trojfunkční akrylát SR 454, který dosahoval vysoké konverze jak pro krátké doby osvitu, tak pro nízké intenzity záření. Na vysokou reaktivitu má vliv funkčnost a nízká viskozita. Pro hybridní systém byl zvolen jednofunkční akrylát SR 339, díky své dobré mísitelnosti s epoxidovými pryskyřicemi.

7.2 Hybridní systémy

Hybridní systémy byly čtyři, složení je uvedeno v tabulce 1. Pro dobré vytvrzení akrylátu v hybridních systémech bylo nutné jako první faktor zohlednit hmotnost navážky vzorku, proto byla zvolena navážka hmotnost 1 vzorku, která měla nejmenší tloušťku, a UV záření snadno proniklo skrze celý vzorek. Z předchozí diskuze vyplynulo, že při dodaném stejném množství energie má větší vliv doba osvitu, proto byla intenzita záření pro hybridní systémy zvolena 1% a nastavovala se doba osvitu. V prvním měření byl použit hybridní systém 1. Toto měření sloužilo k nastavení doby osvitu, aby byl vzorek akrylátu SR 339 dostatečně vytvrzen. Výsledky pro nastavení doby osvitu hybridních systémů je uveden v tabulce 26. Pro dostatečně vytvrzování epoxidu byla teplota nastavena na 120 °C a doba vytvrzení 30 min. Vytvrzování probíhalo postupně, nejprve se vytvrzovalo UV zářením při konstantní teplotě 30 °C v dalším kroku se vytvrzovalo tepelně při konstantní teplotě 120 °C. Pro měření výsledné entalpie reakce akrylátu byla provedena série slepých pokusů (vzorek epoxidu s tvrdidlem, který byl ozářen po dobu 30 s při intenzitě záření 1 %), protože epoxidová pryskyřice s tvrdidlem akumulovala ze záření vlivem větších dob osvitu značné množství tepelné energie, která zkreslovala reakci. Teplo slepých pokusů akumulované epoxidem s tvrdidlem je uvedeno v tabulce 27. Pro výpočet konverze podle rovnice (9) byla brána hodnota maximální entalpie reakce akrylátu SR 339 $\Delta H_{ISO} = 404 \text{ J/g}$.

Obr. 62 Vytvrzování akrylátu SR 339 a epoxidu s tvrdidlem BF₃ komplexem

Obr. 63 Vytvrzování akrylátu SR 339 a epoxidu s tvrdidlem DICY + urychlovač

		Hybridní systém 1		
Vstupní podmínky	Doba osvitu (s)	10	30	90
	Intenzita záření (%)	1	1	1
	Celková hmotnost epoxid + akrylát (mg)	12,42	12,59	12,55
UV vytvrzování	Hmotnost navážky SR 339 (mg)	2,48	2,52	2,51
	Teplo reakce SR 339 (mJ)	615	834	1081
	Teplo reakce slepý pokus (mJ)	32	96	296
	Korekce tepla reakce SR 339 (mJ)	583	738	785
	Entalpie reakce ΔH_t (J/g)	234	293	313
Tepelné vytvrzování	Hmotnost navážky epoxidu (mg)	9,94	10,07	10,04
	Teplo reakce (mJ) epoxidu	3359	3407	3385
	Entalpie reakce ΔH_e (J/g)	338	338	337

Tab. 26 Různé doby osvitu pro hybridní systém 1

Z tabulky 26 je vidět, že se opět zvyšovala celková entalpie reakce se zvyšující se dobou osvitu a tedy i vyzářenou dávkou energie pro iniciaci reakce. Hodnota entalpie reakce byla počítána na hmotnost čistého akrylátu obsaženého v systému, množství akrylátu v systému je 20 % z celkové hmotnosti. Vzhledem k dosaženým výsledným entalpiím reakce byla zvolena doba osvitu 30 s pro všechny hybridní systémy, jako dostatečná doba pro vytvrzení akrylátu, pro tuto dobu se odečítaly hodnoty akumulovaného tepla podle tabulky 27.

	Hybridní systém 1			Hybridní systém 2			Hybridní systém 3			Hybridní systém 4		
Doba osvit tu (s)	90	30	10	90	30	10	90	30	10	90	30	10
Hmotnost navážky m (mg)	10,79	10,79	10,79	10,38	10,38	10,40	10,55	10,55	10,55	10,07	10,07	10,07
Teplo re- akce (mJ)	296	96	32	241	83	29	182	59	19	206	62	23

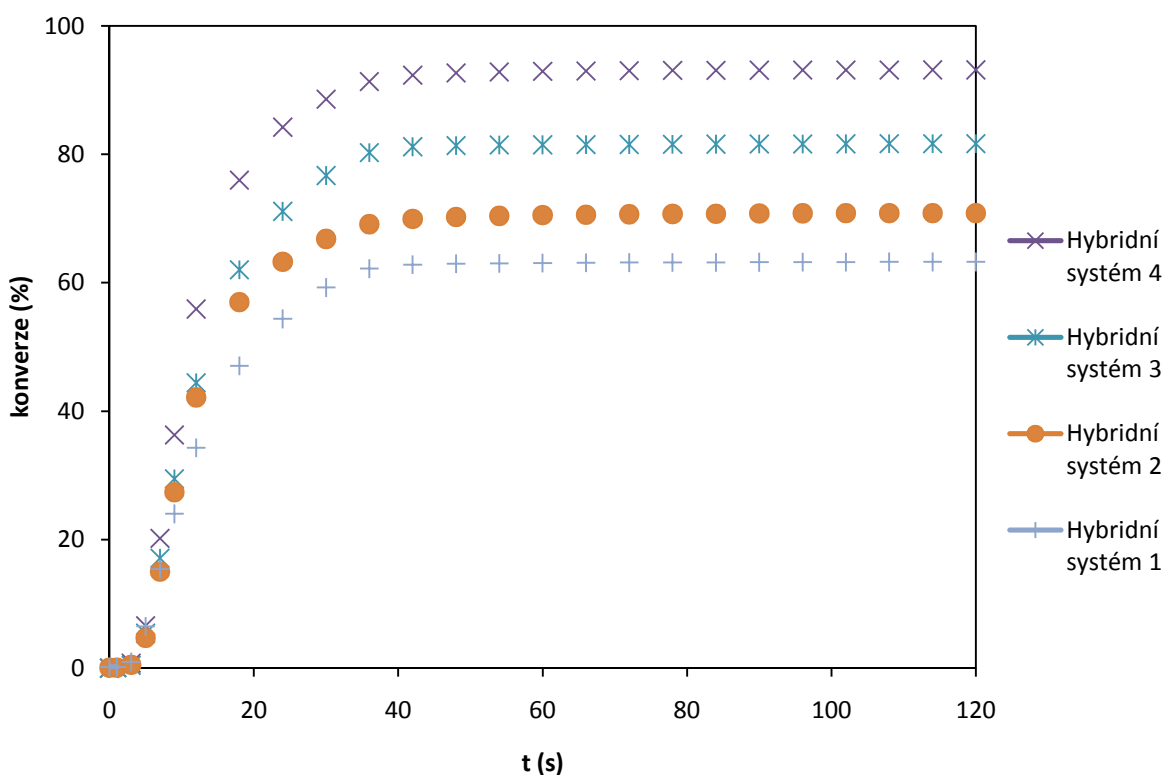
Tab. 27 Teplo reakce slepých pokusů

Z tabulky 27 vyplývá, že hodnoty akumulovaného tepla se zvyšovaly s dobou osvit. Nejvíce akumulovaného tepla vykazovaly hybridní systémy 1 a 2, kde bylo použito BF_3 komplexu. Hodnoty byly použity pro korelaci tepla reakce akrylátu v jednotlivých systémech.

		Hybridní systém 1	Hybridní systém 2	Hybridní systém 3	Hybridní systém 4
Vstupní podmín- ky	Doba osvit (s)	30	30	30	30
	Intenzita záření (%)	1	1	1	1
	Celková hmotnost epoxid + akrylát (mg)	12,25	12,23	12,45	12,21
UV vytvrzování	Hmotnost navážky SR 339 (mg)	2,45	2,45	2,49	2,44
	Teplo reakce SR 339 (mJ)	723	759	884	1003
	Teplo reakce slepý pokus (mJ)	96	53	62	83
	Korekce tepla reakce SR 339 (mJ)	627	700	822	920
	Entalpie reakce ΔH_t (J/g)	256	286	330	377

Tepelné vytvrzování	Hmotnost navážky epoxidu (mg)	9,8	9,78	9,96	9,77
	Teplo reakce epoxidu (mJ)	3309	3000	4651	4092
	Entalpie reakce ΔH_e (J/g)	338	307	467	418

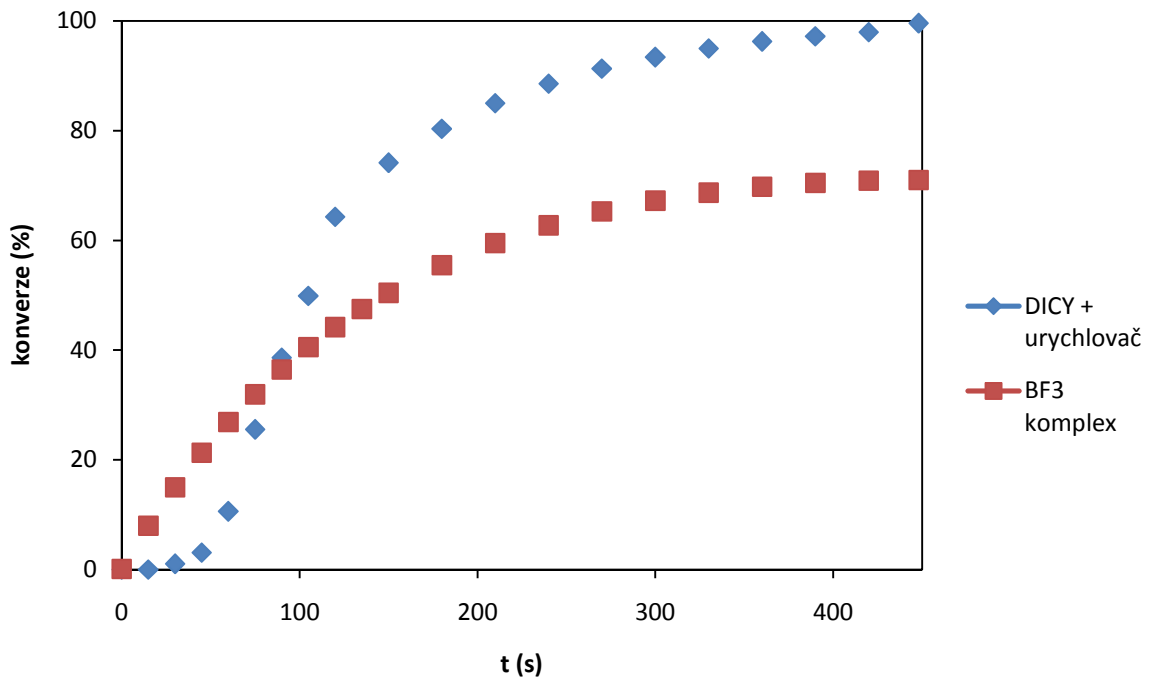
Tab. 28 Výsledky vytvrzování hybridních systémů



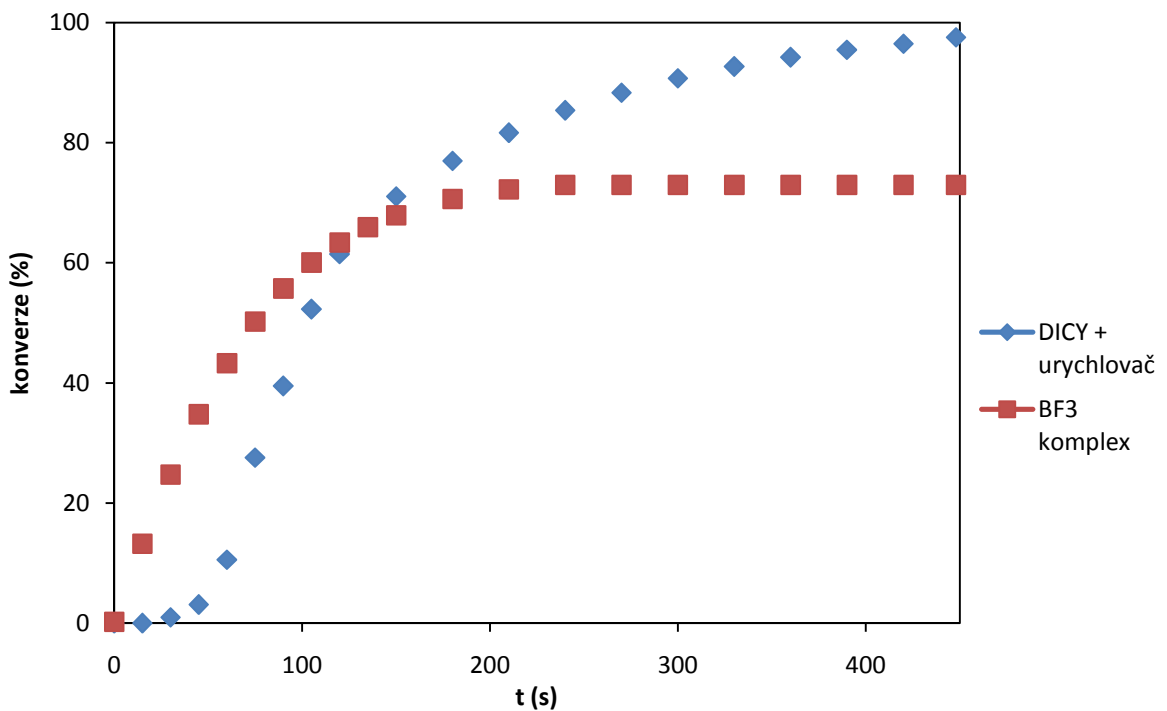
Obr. 64 Konverze SR 339 v hybridních systémech

Název	Hybridní systém 1	Hybridní systém 2	Hybridní systém 3	Hybridní systém 4
Konverze SR 339 (%)	63	71	82	93

Tab. 29 Maximální dosažená konverze SR 339 v hybridních systémech



Obr. 65 Průběh konverze epoxidu E 246 pro obě tvrdidla



Obr. 66 Průběh konverze epoxidu E 510 pro obě tvrdidla

Epoxid s BF_3 komplexem reagoval již při průběhu zahřívání na vytvrzovací teplotu $120\text{ }^\circ\text{C}$, reakce probíhala dříve než u tvrdidla pro epoxid DICY+urychlovač, kdy k vytvrzování docházelo pozvolna až po dosažení vytvrzovací teploty $120\text{ }^\circ\text{C}$, průběh vytvrzování je zob-

razen na Obr. 62 a Obr. 63. Průběh konverze tepelného vytvrzování epoxidu je zobrazeno na Obr. 65 a Obr. 66. Hybridní systémy, které nejvíce inhibovaly UV vytvrzování akrylátu SR 339 obsahovaly epoxidové pryskyřice s tvrdidlem BF_3 komplexem. Tepelné vytvrzování epoxidů dosahovalo menších entalpií reakce s tvrdidlem BF_3 komplexem než s tvrdidlem DICY+urychlovač. Hodnoty entalpií reakce jednotlivých systémů jsou uvedeny v tabulce 28. Z naměřených výsledků lze vyčíst, že akrylátová pryskyřice nedosáhla ani v jednom z hybridních systémů 100 % konverzi. Nejvyšší konverzi dosáhl akrylát SR 339 v hybridních systémech 3 a 4, kde bylo použito stejného tvrdidla pro epoxidy, směsi DICY+urychlovač. V tabulce 29 jsou zobrazeny dosažené konverze akrylátu SR 339 v hybridních systémech.

ZÁVĚR

Náplní diplomové práce bylo popsat a nalézt vhodné parametry pro vytvrzování akrylátových pryskyřic v hybridních systémech. Vstupní parametry ovlivňující průběh vytvrzování byly sledovány pro tři různě funkční akrylátové pryskyřice SR 339, SR 399 a SR 454. Pro nalezení vhodných vytvrzovacích podmínek se měnily parametry jako doba osvit, intenzita záření a pro akrylát použitý v hybridních systémech také hmotnost.

Z výsledků vyplynulo, že významnou roli pro vytvrzování akrylátů má vyzářená dávka, tedy energie přiváděná na plochu vzorku po určitou dobu. Pro konstantní dobu osvit 1 s a měnící se intenzitu záření nebyla dosažena 100 % konverze, u vzorků akrylátových pryskyřic. Pro konstantní intenzitu záření 1 % a měnící se dobu osvit bylo dosaženo 100 % konverzí u vzorků akrylátových pryskyřic. Rozdíl dosažených konverzí při stejném množství energie přivedené na povrch vzorku, intenzitou záření při krátké době osvit, a delší dobou osvit pro malou hodnotu intenzity záření, znamená, že energie dopadající na povrch vzorku má být dodána v dostatečně dlouhém čase, kterou zaručuje právě delší doba osvit. Hlavní vliv na dobré vytvrzení akrylátových pryskyřic měla tedy volba doby osvit. Zvyšováním intenzity záření můžeme snižovat dobu osvit potřebnou pro vytvrzení a zlepšovat průnik do větší hloubky vzorku, musí být ale nutně dodržena minimální doba osvit, která zabezpečuje dostatek času pro absorpci vyzářené dávky a tvorbu volných radikálů podněcující propagační reakci. Pro akryláty SR 339 a SR 454 při intenzitě záření 1 % byla dostatečná doba osvit stanovena na 10 s. Akrylát SR 399 dosahoval vyšších konverzí až při vyšších hodnotách doby osvit 30 s. Více funkční akryláty, trojfunkční akrylát SR 454 a pětifunkční akrylát SR 399, byli citlivější na změnu intenzity záření než monofunkční akrylát SR 339. Se zvyšující se funkčností akrylátu se zvyšuje citlivost na rostoucí intenzitu záření. Pro hybridní systém byl zvolen akrylát SR 339 díky dobré mísitelnosti s epoxidovými pryskyřicemi. Vliv hmotnosti byl pro dobré vytvrzení zásadní. UV záření špatně prostupovalo vzorkem s vyšší hmotností, tedy větší tloušťkou materiálu. Pro dobré vytvrzení hybridních systémů bylo na základě měření vlivu hmotnosti použita hmotnost 1 (12 – 13 mg), tj. s nejmenší tloušťkou. Zvolená doba osvit pro hybridní systémy byla 30 s a intenzita osvit 1 %. Akrylátová pryskyřice SR 339 nedosáhla 100 % konverze v žádném z hybridních systémů. UV zářením iniciovaná radikálová polymerace byla nejvíce inhibována hybridním systémem s tvrdidlem BF₃ komplexem, kdy bylo dosaženo nejmenších entalpií reakce. Tepelné vytvrzování epoxidu s BF₃ komplexem reagovalo před dosažením vytvrzovací teploty, pro tvrdidlo DICY+urychlovač reakce začala až po dosa-

žení vytvrzovací teploty. Epoxidové pryskyřice byly zcela vytvrzeny, pro tepelné vytvrzování epoxidových pryskyřic tvrdidlem byla zvolená doba 30 min a teplota 120 °C dostatečná.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Cs.wikipedia.org* [online]. 2002 [cit. 2008-12-27]. Dostupný z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/reaktoplast>>.
- [2] MAREK, O.; TOMKA, M. *Akrylové polymery*. Praha : Státní nakladatelství technické literatury, 2007. 313 s.
- [3] KANERVA, L. *Handbook of occupational dermatology*. New York : Library of congress cataloging, 2000. 1300 s.
- [4] MIKITAEV, A. K.; LIGIDOV, M. *Polymers, polymer blends, polymer composites and filled polymers: synthesis, properties, application*. Moskva : Nova science, 2006. 222 s
- [5] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie II*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005. 106 s.
- [6] KOLESKE, J. V. *Radiation curing of coatings*. WestConshohocken : Libraryofcongresscataloging, 2002. 244 s.
- [7] SCHWALM, R. *UV coatings: basics, recent developments and new applications*. Amsterdam : Elsevier, 2007. 310 s.
- [8] ZWANENBURG, R. C. W. *How to formulate UV - curingcoating. Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coating, Inks & Paints*. 1991, 4, s. 1-26.
- [9] *Specialchem* [online]. 2003 [cit. 2011-04-21]. UV-Curable Concrete Coatings. Dostupné z WWW: <<http://www.specialchem4coatings.com/resources/articles/article.aspx?id=12192>>.
- [10] GLOECKNER, P. *Radiation Curing*. Hannover : Bibliografischeinformation der Deutschen Bibliothek, 2008. 172 s.
- [11] DEBDATTA, R. *Epoxy Composites: Impact Resistance and Flame Retardancy*. United Kingdom : ISmithers Rapra Publishing, 2007. 128 s.
- [12] PAVLICA R. *Vytvrzování polymerní matrice kompozitů, Doktorská dizertační práce*, UTB ve Zlíně, 2003
- [13] PASCAULT, J. P.; WILLIAMS, R. J. J. *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations*. Germany : Wiley-VCH, 2010. 387 s.
- [14] HAMERTON, I. *Recent developments in epoxy resins*. United Kingdom : ISmithers Rapra Publishing, 1996. 176 s.

- [15] PASCAULT, J. P.; SAUTEREAU, H. *Thermosetting polymers*. United States of America : Marcel Dekker AG, 2002. 477 s.
- [16] KORVASOVÁ, I. *Studium mechanismu vytvrzování epoxidových pryskyřic*, Diplomová práce, Zlín : VUT FT, 1992
- [17] NEFF, W. E.; BYRDWELL, W. C. *Characterization of model triacylglycerol (triolein, trilinolein and trilinolenin) autoxidation products via high-performance liquid chromatography coupled with atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry* *Journal of chromatography A*. 1998, 818, s. 169-186.
- [18] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie I*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005. 106 s.
- [19] NAUMAN, E. B. *Chemical reactor design, optimization, and scaleup*. New Jersey : John Wiley and Sons, 2008. 608 s.
- [20] *Hzxc.tk* [online]. 2010 [cit. 2011-04-21]. HeartZ extra content. Dostupné z WWW: <http://www.hzxc.tk/2010_09_01_archive.html>.
- [21] MATYJASZEWSKI, K. DAVIS, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*. Canada : Wiley-IEEE, 2003. 934 s.
- [22] *Projektalfa.ic.cz* [online]. 2009 [cit. 2011-04-21]. Polymerace. Dostupné z WWW: <<http://projektalfa.ic.cz/polymerace.htm>>.
- [23] PROKOPOVÁ, I. *Makromolekulární chemie*. Praha : VŠCHT Praha, 2007. 207 s.
- [24] *Wikipedia* [online]. 2010 [cit. 2011-04-21]. Disproporcionace. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Disproporcionace>>.
- [25] *Selected printing inks* [online]. 1998 [cit. 2011-04-10]. Hdm-stuttgart.de. Dostupné z WWW: <http://www.hdm-stuttgart.de/projekte/printing-inks/p_gersel.htm>.
- [26] ROMERO, P. G.; SÁNCHEZ, C. *Functional hybrid materials*. Germany : Wiley-VCH, 2004. 417 s.
- [27] KICKELBICK, G. *Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications*. Germany : Wiley-VCH, 2008. 498 s.
- [28] FOUASSIER, J. P. *Radiation Curing in Polymer Science and Technology: Fundamentals and methods*. England : Elsevier science publisher, 1993. 563 s.
- [29] JOHNSON, M. S.; ENDRUWEIT, A.; LONG, A. C. *Curing of composite components by ultraviolet radiation*. *Polymer Composites*. 2006, 27, s. 119-128.

- [30] *Volny.cz* [online]. 2003 [cit. 2011-04-26]. Matrice. Dostupné z WWW: <<http://www.volny.cz/zkorinek/matrice.pdf>>.
- [31] *Kmf.troja.mff.cuni.cz* [online]. 2009 [cit. 2011-04-21]. Oddělení fyziky vrstev a povrchů makromolekulárních struktur . Dostupné z WWW: <<http://kmf.troja.mff.cuni.cz/vyuka/diplomky.pdf>>.
- [32] DAVÉ, R. S.; LOOS, A. C. *Processing of composites*. Munich : Hanser, 2000. 480 s.
- [33] *Ksp.tul.cz* [online]. 2011 [cit. 2011-04-26]. Diferenciální skenovací kalorimetrie. Dostupné z WWW: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/p4/DSC.pdf>.
- [34] *Sartomer.com* [online]. 2005 [cit. 2011-04-27]. The Monomer, Its Structure and the Physical Properties of the Film - Is There a Correlation?. Dostupné z WWW: <<http://www.sartomer.com/TechLit/5015.pdf>>.
- [35] *Chemicalbook.com* [online]. 2010 [cit. 2011-04-27]. Chemicalbook. Dostupné z WWW: <http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB6125345.htm>.
- [36] *Spolchemie.cz* [online]. 2008 [cit. 2011-04-27]. Spolechemie. Dostupné z WWW: <<http://www.spolchemie.cz/eDoc/DTS/0F4B35C0-81CE-4F5C-9576-FC195AEFE3FD.pdf>>.
- [37] *Leuna-harze.de* [online]. 2009 [cit. 2011-04-27]. Leuna - harze. Dostupné z WWW: <<http://www.leuna-harze.de/Daten/T19-34-7e.pdf>>.
- [38] *Mufong.com* [online]. 2005 [cit. 2011-04-27]. Photoinitiators for UV curing. Dostupné z WWW: <http://www.mufong.com.tw/Ciba/ciba_guid/photo_uv_2.pdf>.
- [39] *Wikipedia.org* [online]. 2011 [cit. 2011-04-27]. Dicyandiamid. Dostupné z WWW: <<http://de.wikipedia.org/wiki/Dicyandiamid>>.
- [40] *Gschemical-beans.en.alibaba.com* [online]. 2011 [cit. 2011-04-27]. Dicyandiamid - DCDA. Dostupné z WWW: <http://gschemical-beans.en.alibaba.com/product/50510319-50112437/Dicyandiamide_DCDA.html>.
- [41] *Mt.com* [online]. 2011 [cit. 2011-04-27]. Mettler Toledo. Dostupné z WWW: <http://www.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Simple/5/maw_ta_excellence_10192007_Editorial-Simple_1192813627400_files/DSC_FLASH_iPHONE.swf>.
- [42] *Hamamatsu* [online]. 2009 [cit. 2011-05-05]. Hamamatsu.com. Dostupné z WWW: <http://jp.hamamatsu.com/en/product_info/index.html>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

UV	Ultrafialové záření
α_{gel}	Bod gelace
E_a	Aktivační energie (J)
R	Univerzální plynová konstanta (J/K.mol)
T	Absolutní teplota (°K)
A	Frekvenční faktor (mol.s)
κ	Rychlostní konstanta (mol/s)
α	Stupeň vytvrzení (%)
$f(\alpha)$	Doba reakce (s)
ΔH_f	Entalpie krystalizace (J)
ρ	Hustota (g/cm ³)
DICY	Dikyandiamid
BAPO	Bisacyl fosfin oxid
c_p	Měrná tepelná kapacita (J/kg.K)
T_g	Teplota skelného přechodu (°c)
X_c	Stupeň krystaliniky (%)
T_m	Teplota tání (°C)
ΔH_t	Entalpie reakce pro dobu osvitů t (J)
ΔH_I	Entalpie reakce pro intenzitu záření I (J)
ΔH_{ISO}	Maximální entalpie reakce (J)
ΔH_m	Entalpie tání (J)
ΔH_{Time}	Entalpie reakce v čase (J)
M_w	Molekulová hmotnost (g/mol)

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Přehled akrylátů vytvrditelných UV zářením	13
Obr. 2 Základní struktura akrylátového monomeru	14
Obr. 3 Aromatický epoxy akrylát	16
Obr. 4 Urethanový akrylát	17
Obr. 5 Příprava uretanového akrylátu postup	18
Obr. 6 Postup přípravy uretanového akrylátu	19
Obr. 7 Multifunkční uretanový akrylát	20
Obr. 8 Příprava alifatického uretanového akrylátu	21
Obr. 9 Poylesterový akrylát	22
Obr. 10 Polyetherový akrylát	23
Obr. 11 Příprava základní epoxidové pryskyřice	24
Obr. 12 Příklad aromatického epoxidu	24
Obr. 13 Cykloalifatický epoxid	25
Obr. 14 Reakce epoxidové skupiny s boritým komplexem	26
Obr. 15 Protonizace oxiranové skupiny	27
Obr. 16 Vytvrzování epoxidu reakcí s aminem	27
Obr. 17 Alifatický amin	28
Obr. 18 Cykloalifatický amin	28
Obr. 19 Aromatický diamin	28
Obr. 20 Sumární vzorec díkyandiamidu	29
Obr. 21 Radikálová reakce na dvojně vazbě	30
Obr. 22 Průběh radikálové reakce	30
Obr. 23 Iniclace styrenového monomeru	31
Obr. 24 Přejít molekuly do excitovaného stavu	32
Obr. 25 Rozpad dibenzoylperoxidu na radikály	33
Obr. 26 Propagační růst	33
Obr. 27 Rekombinace dvou makroradikálů	34
Obr. 28 Disproporcionace	35
Obr. 29 Příklad transferového přenosu radikálu	35
Obr. 30 Schéma UV vytvrzování	37
Obr. 31 Průběh vytvrzovací křivky	40
Obr. 32 Změna stupně vytvrzení v čase pro různé teploty vytvrzování	42

Obr. 33 Schéma DSC	43
Obr. 34 Monomer 2-fenoxyethyl akrylátu	47
Obr. 35 Monomer ethoxylovaného trimethylol propan triakrylátu	47
Obr. 36 Monomer dipentaerythritol pentaakrylátu	48
Obr. 37 Absorbční spektrum pro BAPO	49
Obr. 38 Dikyandiamid	49
Obr. 39 DSC 1 – METTLER TOLEDO	50
Obr. 40 Intenzita záření UV lampy.....	51
Obr. 41 Záznam průběhů reakce při UV vytvrzování akrylátů	55
Obr. 42 Vliv doby osvitu na entalpii reakce pro vzorek SR 339	56
Obr. 43 Změna konverze SR 339 v čase pro různé doby osvitu.....	57
Obr. 44 Vliv doby osvitu na entalpii reakce pro vzorek SR 399	58
Obr. 45 Změna konverze SR 399 v čase pro různé doby osvitu.....	59
Obr. 46 Vliv doby osvitu na entalpii pro vzorek SR 454	60
Obr. 47 Změna konverze SR 454 v čase pro různé doby osvitu.....	61
Obr. 48 Srovnání entalpií reakce všech vzorků pro různé doby osvitu	62
Obr. 49 Vliv změny intenzity záření na entalpii reakce pro vzorek SR 339	65
Obr. 50 Změna konverze SR 339 v čase pro různé intenzity záření.....	65
Obr. 51 Vliv změny intenzity záření na entalpii reakce pro vzorek SR 399	67
Obr. 52 Změna konverze SR 399 v čase pro různé intenzity záření.....	67
Obr. 53 Vliv změny intenzity záření na entalpii reakce pro vzorek SR 454	69
Obr. 54 Změna konverze SR 454 v čase pro různé intenzity záření.....	69
Obr. 55 Srovnání entalpií reakce všech vzorků pro různé intenzity záření	70
Obr. 56 Změna konverze SR 339 v čase pro různé intenzity hmotnosti 1 vzorku	73
Obr. 57 Vliv změny intenzity na entalpii reakce pro vzorek SR 339 o hmotnosti 2 vzorku.....	74
Obr. 58 Změna konverze SR 339 v čase pro různé intenzity o hmotnosti 2 vzorku	75
Obr. 59 Vliv změny intenzity na entalpii reakce pro vzorek SR 339 o hmotnosti 3 vzorku.....	76
Obr. 60 Změna konverze SR 339 v čase pro různé intenzity o hmotnosti 3 vzorku	77
Obr. 61 Srovnání entalpií reakce SR 339 pro různé hmotnosti	78
Obr. 62 Vytvrzování akrylátu SR 339 a epoxidu s tvrdidlem BF ₃ komplexem	81
Obr. 63 Vytvrzování akrylátu SR 339 a epoxidu s tvrdidlem DICY + urychlovač.....	81

Obr. 64 Konverze SR 339 v hybridních systémech.....	84
Obr. 65 Průběh konverze epoxidu E 246 pro obě tvrdidla	85
Obr. 66 Průběh konverze epoxidu E 510 pro obě tvrdidla	85

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Přehled hybridních systémů.....	52
Tab. 2 Energie dopadající na plochu vzorku v závislosti na době osvitu.....	54
Tab. 3 Maximální dosažené entalpie při UV vytvrzování akrylátů.....	54
Tab. 4 Naměřené hodnoty pro materiál SR 339	56
Tab. 5 Maximální dosažená konverze SR 339 pro různé doby osvitu	57
Tab. 6 Naměřené hodnoty pro materiál SR 399	58
Tab. 7 Maximální dosažená konverze SR 399 pro různé doby osvitu	59
Tab. 8 Naměřené hodnoty pro materiál SR 454	60
Tab. 9 Maximální dosažená konverze SR 454 pro různé doby osvitu	61
Tab. 10 Energie dopadající na plochu vzorku za jednu sekundu pro různé intenzity záření	64
Tab. 11 Naměřené hodnoty pro materiál SR 339	64
Tab. 12 Maximální dosažená konverze SR 339 pro různé intenzity záření	66
Tab. 13 Naměřené hodnoty pro materiál SR 399	66
Tab. 14 Maximální dosažená konverze SR 399 pro různé intenzity záření	68
Tab. 15 Naměřené hodnoty pro materiál SR 454	68
Tab. 16 Maximální dosažená konverze SR 454 pro různé intenzity záření	70
Tab. 17 Maximální dosažené entalpie reakce akrylátu SR 339 pro různé hmotnosti.....	72
Tab. 18 Naměřené hodnoty pro materiál SR 339 o hmotnosti 1 vzorku	72
Tab. 19 Maximální dosažená konverze SR 339 pro různé intenzity o hmotnosti 1 vzorku.....	73
Tab. 20 Naměřené hodnoty pro materiál SR 339 o hmotnosti 2 vzorku	74
Tab. 21 Maximální dosažená konverze SR 339 pro různé intenzity o hmotnosti 2 vzorku.....	75
Tab. 22 Naměřené hodnoty pro materiál SR 339 o hmotnosti 3 vzorku	76
Tab. 23 Maximální dosažená konverze SR 339 pro různé intenzity o hmotnosti 3 vzorku.....	77
Tab. 24 Srovnání výsledných entalpií reakce a vyzářené dávky pro různé doby osvitu	79
Tab. 25 Srovnání výsledných entalpií reakce a vyzářené dávky pro různé intenzity.....	79
Tab. 26 Různé doby osvitu pro hybridní systém 1	82
Tab. 27 Teplo reakce slepých pokusů.....	83
Tab. 28 Výsledky vytvrzování hybridních systémů	84

Tab. 29 Maximální dosažená konverze SR 339 v hybridních systémech 84