

Vliv aditiv na vlastnosti epoxidových pryskyřic

Martin Menšík

Bakalářská práce
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2007/2008

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin MENŠÍK**

Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Vliv aditiv na vlastnosti epoxidových pryskyřic**

Zásady pro vypracování:

1. Epoxidové pryskyřice a jejich vytvrzování
2. Aditiva epoxidových pryskyřic
3. Aditiva zvyšující houževnatost

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. LIDAŘÍK M., EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE, SNTL PRAHA 1983
2. SKALOVA J., DIPLOMOVÁ PRÁCE, FT UTB ZLÍN, 2000
3. CVEKOVÁ K., DIPLOMOVÁ PRÁCE, FT UTB ZLÍN, 2006
4. N.CHIKHI, S.FELLANI, M.BAKAR.: MODIFICATION OF EPOXY RESIN USING REACTIVE LIQUID RUBBER., EUROPEAN POLYMER JOURNAL 38(2002); p. 251-264

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Antonín Blaha, CSc.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **11. února 2008**

Termín odevzdání bakalářské práce: **30. května 2008**

Ve Zlíně dne 11. února 2008



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Bakalářská práce je zaměřena na přípravu epoxidových pryskyřic a následné vytvrzování.

Další část se zabývá obecným rozdělením sloučenin používaných k modifikaci epoxidových pryskyřic a vylepšení nedostatků plynoucích z jejich aplikací.

V poslední části je pozornost věnována aditivům zvyšujícím rázovou houževnatost epoxidových pryskyřic

Klíčová slova: Epoxidové pryskyřice, vytvrzování, plastifikace, aditiva,
rázová houževnatost

ABSTRACT

Bachelor thesis is observed on preparation of epoxy resins and their curing.

Next part deal with common fission of adducts used to modification of epoxy resins and improvement of imperfections resulting from their application.

At the last part the attention is devoted additives for increase of impact strenght of epoxy resins.

Keywords: Epoxy resins, curing, plastification, additives, impact strenght

Rád bych na tomto místě poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce doc. Ing. Antonínu Blahovi, CSc. za odborné vedení a cenné rady, které mi poskytoval při vypracovávání bakalářské práce. Také bych chtěl poděkovat všem, kteří mě podporují při studiu.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně dne 29.5.2008

.....

Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	8
1 EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE (EP)	9
1.1 ZÁKLADNÍ SUROVINY PRO PŘÍPRAVU EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC.....	9
1.2 VYTVRZOVÁNÍ EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC	12
1.2.1 Vytvrzování polyaminy	13
1.2.2 Vytvrzování polythioly.....	16
1.2.3 Vytvrzování anhydridy	16
1.2.4 Vytvrzování polymerací epoxidových skupin.....	18
1.2.5 Pryskyřicové směsi a jejich vytvrzování	19
1.3 EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE NA JINÉ NEŽ DIANOVÉ BÁZI	19
1.3.1 Pryskyřice na bázi jiných fenolů	19
1.3.2 Epoxidy na bázi novolaků	20
1.3.3 Stabilní epoxidové pryskyřice z obnovitelných netradičních zdrojů.....	21
1.4 VLASTNOSTI EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC	22
1.4.1 Mechanické vlastnosti	22
1.4.2 Chemická odolnost.....	23
1.4.3 Odolnost za tepla.....	23
1.4.4 Elektroizolační vlastnosti	23
1.4.5 Smrštění.....	23
1.5 APLIKACE EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC	24
2 ADITIVA EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC	25
2.1 PLASTIFIKÁTORY	26
2.2 FLEXIBILIZÁTORY	26
2.2.1 Flexibilizátory obsahující glycidyllové skupiny.....	27
2.2.2 Flexibilizátory obsahující hydroxylové skupiny	27
2.2.3 Flexibilizátory obsahující karboxylové skupiny	27
2.2.4 Flexibilizátory obsahující anhydridové skupiny	28
2.2.5 Flexibilizátory obsahující aminoskupiny	28
2.2.6 Flexibilizátory obsahující merkaptoskupiny	29
2.2.7 Jiné flexibilizátory.....	29
3 ADITIVA ZVYŠUJÍCÍ HOUŽEVNATOST	30
3.1 TEKUTÉ REAKTIVNÍ KAUČUKY	30
3.2 CORE-SHELL ČÁSTICE	31
3.3 NANOČÁSTICE	32
3.4 HYPER-ROZVĚTVENÉ POLYMERY	33
3.5 SAMOUZDRAVUJÍCÍ POLYMERY	34
DISKUZE	35
ZÁVĚR	36
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	37

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	39
SEZNAM OBRÁZKŮ	41

ÚVOD

Epoxidové pryskyřice se začaly vyrábět přibližně v polovině minulého století. V průběhu několika desítek let nacházely uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích a dnes slouží především jako matrice pro výrobu kompozitů. Můžeme se s nimi setkat např. v průmyslu nátěrových hmot, při výrobě lepidel, tmelů aj.

Epoxidové pryskyřice se vyznačují velmi dobrými vlastnostmi jako jsou chemická odolnost, odolnost proti povětrnostnímu stárnutí, elektroizolační vlastnosti aj. a lze říct, že patří k nejodolnějším reaktoplastům. Na druhé straně ale vykazují vlastnosti, které je třeba s ohledem na jejich aplikace vylepšit.

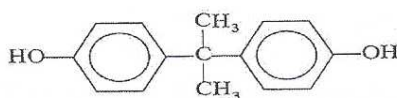
1 EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE (EP)

Pod pojmem epoxidové pryskyřice rozumíme sloučeniny, které obsahují v molekule více než jednu epoxidovou (oxiranovou) skupinu. Tato skupina je velmi reaktivní a na její reaktivitě s velkým počtem látek, vedoucí k zesíťovaným makromolekulárním produktům, spočívají aplikace těchto pryskyřic jako lepidel, zalévacích a lisovacích hmot, laminátů a lakařských pryskyřic. Při vytvrzování se neodštěpují vedlejší produkty a dochází jen k malému smrštění. Vytvrzené produkty mají výbornou přilnavost na kovy, sklo, keramiku, dřevo aj. Mají velmi dobré chemické a elektroizolační vlastnosti v poměrně široké oblasti teplot. Cenná je i jejich značná odolnost vůči vodě, roztokům alkálií a kyselin a některým rozpouštědlům [3].

1.1 Základní suroviny pro přípravu epoxidových pryskyřic

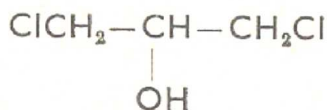
Výchozími surovinami pro výrobu epoxidových pryskyřic jsou

2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan (jinak dian nebo bisfenol A):



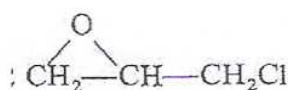
Obr. 1 Dian

dichlorhydrin



Obr. 2 Dichlorhydrin

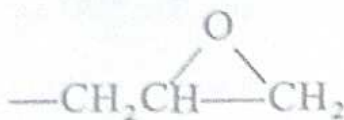
a epichlorhydrin [1].



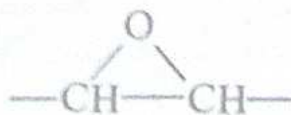
Obr. 3 Epichlorhydrin

Epoxidové pryskyřice lze v zásadě rozdělit na dvě skupiny:

- typy obsahující glycidylové (2,3-epoxypropylové) skupiny (Obr. 4), připravené reakcí epichlorhydrinu s vhodnými surovinami;
- typy obsahující epoxidové skupiny (Obr. 5), připravené epoxidací nenasycených sloučenin [3].



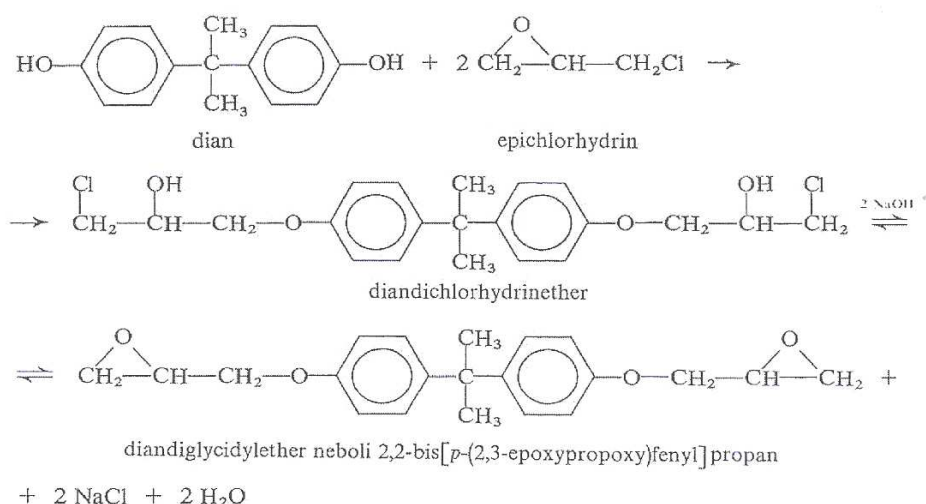
Obr. 4 Glycidylová skupina



Obr. 5 Epoxidová skupina

Nejvýznačnější skupinou EP jsou produkty připravené alkalickou kondenzací látek s fenolickou hydroxylovou skupinou s epihalogenhydrinem, zejména s epichlorhydrinem [2].

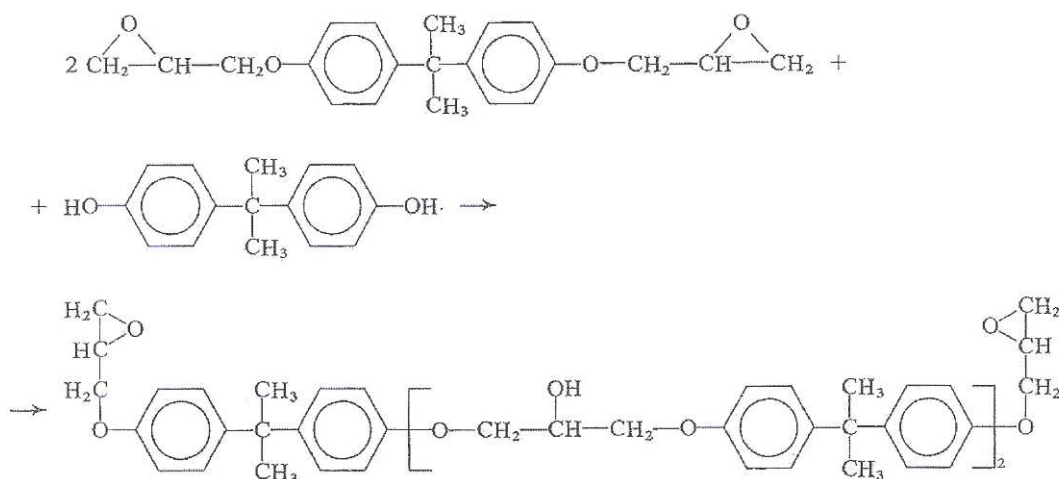
Při této kondenzaci probíhají dvě hlavní reakce: nejprve adice epoxidové skupiny epichlorhydrinu na fenolický hydroxyl, katalyzovaná přítomností alkálií, potom odštěpení chlorovodíku z vzniklých chlorhydrinetherů za vzniku epoxidové skupiny (Obr. 6). Epoxidová skupina zůstává buď zachována, nebo dále reaguje s fenolickým hydroxylem další molekuly dianu za vzniku vyšemolekulárních látek (Obr. 7). Kromě těchto hlavních reakcí probíhá ještě několik vedlejších, např. částečná hydrolýza epoxidových skupin vodou za zvýšené teploty na dioly [3].



Obr. 6 Alkalická kondenzace dianu s epichlorhydrinem

Epoxidové pryskyřice se připravují s M od cca 340 do 3800 g/mol podle použitého molárního poměru monomerů. Čím méně epichlorhydrinu připadá na 1 mol dianu, tím vyšší je molekulová hmotnost výsledné pryskyřice [3].

Při poměru 1:2 by se měl teoreticky získat diandiglycidylether, avšak následkem vedlejších reakcí (Obr. 7) vzniká pryskyřice s molekulovou hmotností 450–500 g/mol s nižším obsahem epoxidových skupin [3].



Obr. 7 Reakce epoxidové skupiny s fenolickým hydroxyem za vzniku vyšemolekulární látky

1.2 Vytvrzování epoxidových pryskyřic

Vytvrzování epoxidových pryskyřic je proces, ve kterém se pomocí chemických reakcí převádějí nízkomolekulární, rozpustné a tavitelné epoxidové monomery a oligomery na netavitelné a nerozpustné polymery, které mají převážně trojrozměrnou strukturu [2].

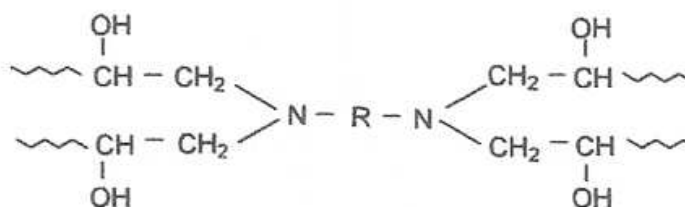
Pokud epoxidová pryskyřice nezreaguje s tvrdidlem, jinou reaktivní pryskyřicí nebo látkami obsahujícími aminové skupiny, nejsou vlastnosti chemické odolnosti, houževnatosti, adheze a tvrdosti nikdy dosaženy [4].

Vytvrzovací reakce epoxidových pryskyřic mají vždy iontový charakter, reakce je urychlována přidávkem protondonorových sloučenin (alkoholy), které s epoxidovou skupinou vytvářejí vodíkové vazby. Ty pak usnadňují atak nukleofilu na uhlíkový atom epoxidového kruhu [4].

Vytvrzování epoxidových pryskyřic lze uskutečnit různými způsoby:

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

K adici na epoxidovou skupinu jsou vhodné v podstatě všechny sloučeniny s pohyblivými vodíkovými atomy. Největší význam má vytvrzování polyaminy a anhydridy polykarboxylových kyselin [3].



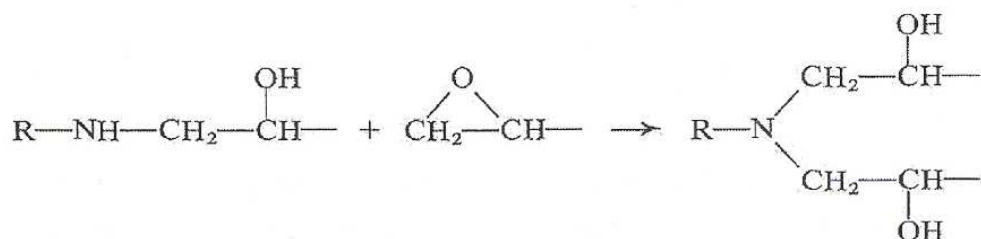
Obr. 8 Struktura vytvrzené epoxidové pryskyřice

1.2.1 Vytvrzování polyaminy

Primární a sekundární alifatické polyaminy dovolují vytvrzovat EP za normální teploty. Reakce probíhá za vzniku hydroxylové a sekundární aminoskupiny (Obr. 9). Vzniklá sekundární aminoskupina reaguje stejným způsobem za vzniku terciární aminoskupiny (Obr. 10) [8].



Obr. 9 Vznik hydroxylové a sekundární aminoskupiny



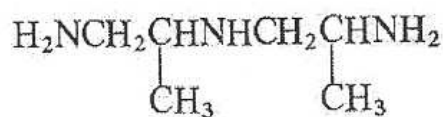
Obr. 10 Reakce sekundární aminoskupiny za vzniku terciární aminoskupiny

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

Nejčastěji se používají diethylentriamin (Obr. 11), dipropylenetriamin (Obr. 12), triethylen-tetramin (Obr. 13), směs 2,2,4- a 2,4,4-trimethylhexamethyldiaminu (Obr. 14), isofo-rondiamin (Obr. 15) aj. [8].



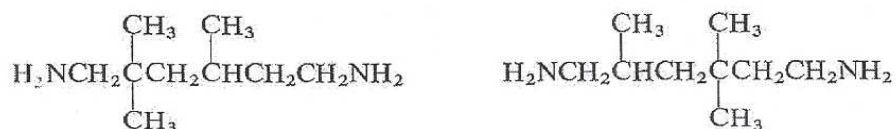
Obr. 11 Diethylentriamin



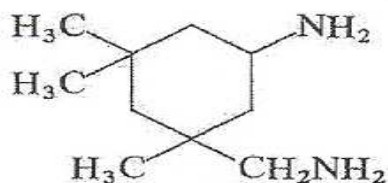
Obr. 12 Dipropylentriamin



Obr. 13 Triethylentetramin



Obr. 14 2,2,4- a 2,4,4-trimethylhexametylendiamin



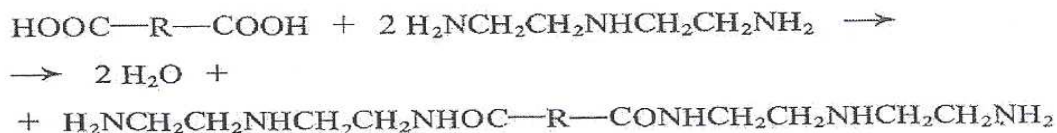
Obr. 15 Isoforondiamin

Nízkomolekulární alifatické polyaminy jako tvrdidla poskytují při vyšší vlhkosti vzduchu a nižší teplotě filmy, které následkem reakce polyaminů s CO₂ a vodní párou vytvářejí uhličitany, projevující se zakalením povrchu. Tento jev se neprojevuje při vytvrzování cykloalifatickými polyaminy [8].

Alifatickým polyaminům se co do účinku blíží polyaminoamidy připravované reakcí dimérních mastných kyselin s alifatickými polyaminy (Obr. 16).

Polyaminoamidy jsou tedy relativně nízkomolekulární produkty, jejichž molekuly jsou zakončeny primárními aminoskupinami na alifatickém řetězci.

Vytvrzování je poněkud pomalejší než s alifatickými polyaminy, takže životnost směsi tvrdidla s pryskyřicí je delší. Vytvrzené filmy jsou houževnatější, ale méně odolné vůči rozpouštědlům a kyselinám. Polyaminoamidy se používají hlavně pro dvousložková lepidla, tmely a nátěrové hmoty [8].

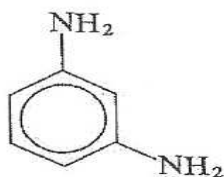


Obr. 16 Reakce dimérních mastných kyselin s alifatickými polyaminy

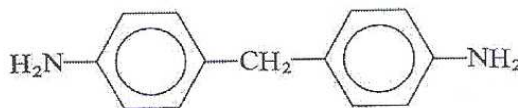
Dobrymi tvrdidly jsou kondenzační produkty fenolu s diethylentriaminem a formaldehydem. Jsou to viskózní kapaliny, které vzhledem k urychlujícímu účinku fenolického hydroxyly vytvrzují EP značně rychleji než polyaminoamidy. Používají se zejména pro různé tmely a lepidla [8].

Ve srovnání s alifatickými polyaminy poskytují aromatické polyaminy vytvrzené produkty s vyšší tvarovou stálostí za tepla, vyššími mechanickými pevnostmi, lepšími elektroizolačními vlastnostmi a lepší odolností proti chemikáliím.

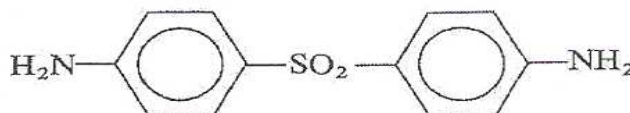
Nejběžnější z těchto tvrdidel jsou *m*-fenylendiamin (Obr. 17), 4,4'-diaminodifenylmethan (Obr. 18) a 4,4'-diaminodifenylylsulfon (Obr. 19) [8].



Obr. 17 *m*-fenylendiamin



Obr. 18 4,4'-diaminodifenylmethan



Obr. 19 4,4'-diaminodifenylsulfon

1.2.2 Vytvrzování polythioly

Pro vytvrzování epoxidových pryskyřic za normální teploty jsou rovněž vhodné více-funkční polythiolové sloučeniny. Jejich skupiny $-SH$ reagují s epoxidovými skupinami:



Obr. 20 Reakce vícefunkční polythiolové sloučeniny s epoxidovou skupinou

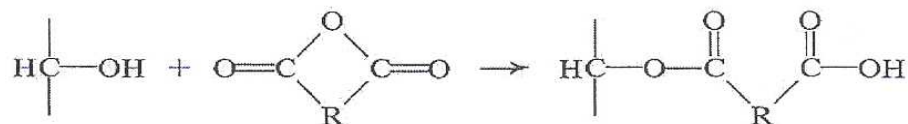
Reakce se zpravidla urychluje aminy (např. triethylentetraminem) [8].

1.2.3 Vytvrzování anhydridy

Anhydridy polykarboxylových kyselin jsou jednou z nejdůležitějších skupin tvrdidel EP. Používají se pro zalévací, laminační a impregnační pryskyřice v elektrotechnice v kombinaci s nízkomolekulárními typy pryskyřic a pro práškové nátěrové hmoty v kombinaci s výšmolekulárními typy pryskyřic [8].

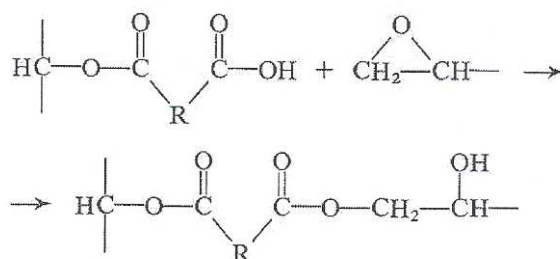
Reakce epoxidů s anhydridy je dosti složitá, lze ji však v podstatě popsat třemi hlavními reakcemi:

1. otevřením anhydridového kruhu alkoholickým hydroxylem (pocházejícím z EP) za vzniku monoesteru:



Obr. 21 Otevření anhydridového kruhu alkoholickým hydroxylem

2. reakcí takto vzniklé volné karboxylové skupiny s epoxidovou skupinou za vzniku diesteru a nové skupiny –OH:



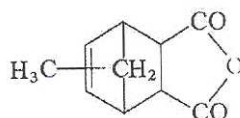
Obr. 22 Reakce volné karboxylové skupiny s epoxidovou skupinou

3. kyselí katalyzovanou polymerací epoxidových skupin za vzniku etherových vazeb.

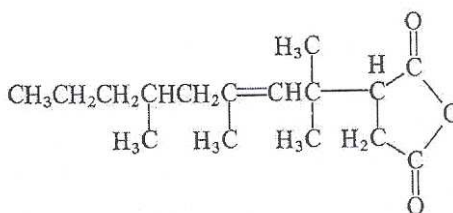
První dvě reakce jsou katalyzovány terc.aminy, fenoly a alkoholy.

Třetí reakce je katalyzována kyselinami a je významná pouze tehdy, není-li přítomen urychlovač (terc.amin) [8].

Vytvrzování probíhá při 100 až 200 °C i několik hodin. Pro vytvrzování se používají anhydridy za normální teploty tuhé i kapalné. Tuhé anhydridy, jako jsou ftalanhydrid, tetrahydroftalanhydrid, hexahydroftalanhydrid aj., je třeba předem roztavit nebo rozpustit za míchání v zahřáté epoxidové pryskyřici. Kapalné jsou např. tzv. methyl-Nadic anhydrid (Obr. 23), anhydrid kyseliny dodecenylijantarové (Obr. 24) [8].

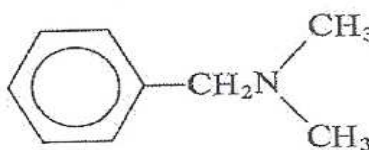


Obr. 23 Methyl–Nadic anhydrid



Obr. 24 Anhydrid kyseliny dodecenylijantarové

Směsi anhydridů s epoxidovými pryskyřicemi vykazují při nižších teplotách dlouhou životnost. Jako urychlovač vytvrzování anhydridy slouží např. benzyldimethylamin [8].



Obr. 25 Benzyldimethylamin

1.2.4 Vytvrzování polymerací epoxidových skupin

Jako katalyzátory polymerační reakce na epoxidových skupinách přicházejí v úvahu terc.aminy a kvartérní amoniové sloučeniny nebo komplexy fluoridu boritého. Spojení molekul EP je přitom uskutečňováno výhradně etherovými můstky.

U pryskyřic obsahujících ještě hydroxylové skupiny je reakce složitější, neboť se jí účastní i tyto skupiny.

Jako tvrdidlo s krátkou životností lze použít např. benzyldimethylamin. Značný význam jako tvrdidlo EP má fluorid boritý ve formě svých komplexů. Tak BF_3 -etherát umožňuje rychlé vytvrzení i při nízkých teplotách (0 až 10 °C), a používá se proto např. pro zalévání kabelových koncovek v terénu [8].

1.2.5 Pryskyřicové směsi a jejich vytvrzování

Pro nátěrové hmoty je významné vytvrzování EP ve směsi s jinými pryskyřicemi, zejména s těmi, které obsahují reaktivní alkoxy-methylové skupiny, jako jsou fenolformaldehydové, močovinoformaldehydové a melaminformaldehydové pryskyřice. K vytvrzení směsi těchto pryskyřic dojde za zvýšené teploty (120 až 200 °C) za vzniku etherových můstků [3].

Kombinace EP s fenolickými pryskyřicemi poskytují lakové filmy s výtečnými odolnostmi proti chemikáliím a rozpouštědlům, s vysokou tvrdostí a zároveň dobrou vláčností. Kombinace EP s močovinovými a melaminovými pryskyřicemi poskytují nátěry s velmi dobrou stálostí na světle a s podobnými vlastnostmi jako předcházející kombinace, jen s nižší odolností proti chemikáliím [3].

Široké je speciální použití epoxidodehtových kombinací pro nátěry a tmely. Taková povlaky jsou tvrditelná za normální teploty polyaminy nebo polyaminoamidy. Vytvrzené povlaky mají dobrou přilnavost na kov i beton a vysokou odolnost proti kyselým i alkalickým roztokům a vodě. Slouží pro povrchovou ochranu konstrukcí v chemickém průmyslu, pro nátěry přístavních, průplavních a lodních zařízení. Nevýhodou je jejich černá barva [3].

1.3 Epoxidové pryskyřice na jiné než dianové bázi

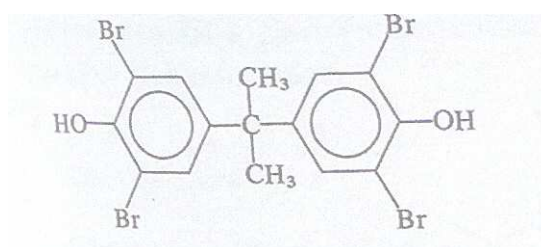
Kromě popsaných pryskyřic na bázi dianu, které představují ve světě asi 85 % výroby, jsou vyráběny také typy na bázi jiných surovin [3].

1.3.1 Pryskyřice na bázi jiných fenolů

K dosažení samozhášivosti se do hořlavých polymerů přidávají při jejich výrobě retardéry hoření. Do plastů se nejčastěji používají sloučeniny s halogeny (chlor nebo brom). Jako reaktivní retardér hoření se v epoxidových pryskyřicích používá na příklad tetrabromdian (Obr. 26) [17].

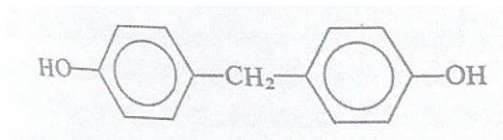
Použití retardérů hoření není ve všech případech bez nebezpečí, snížení rizika vzniku požáru přináší v případě požáru nebezpečí ohrožení životního prostředí. Halogenované retardéry mohou při spalování do atmosféry uvolnit persistentní zbytky, např. PCB, chlorované bifenyly. Při spalovacích procesech nelze vyloučit vznik velmi toxických dioxinů. U jiných typů retardérů hoření mohou vzniknout toxické sloučeniny fosforu [17].

Je možné použít speciální anorganické sloučeniny jako hydráty oxidu hlinitého, boritan zinečnatý a oxid antimonitý [1].



Obr. 26 Tetrabromdian

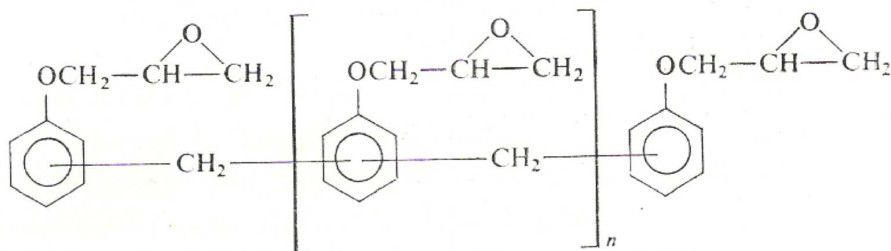
Poměrně malý význam mají pryskyřice na bázi 4,4'-bis(hydroxyfenyl)methanu neboli bisfenolu F [3]:



Obr. 27 Bisfenol F

1.3.2 Epoxidy na bázi novolaků

Náhradou dianu fenolickým novolakem se získají velmi významné produkty, označované jako epoxidové novolaky. Obdobně jako u nízkomolekulární epoxidové pryskyřice na bázi dianu připravují se tyto produkty hlavně alkalickou kondenzací v přebytku epichlorhydrinu. Jsou to polotuhé až tuhé pryskyřice s relativní molekulovou hmotností asi 500 až 1300. Proti dianovým epoxidům mají tyto epoxidy o 30 až 40 °C vyšší tvarovou stálost za tepla při použití stejných typů tvrdidel. Pryskyřice jsou po vytvrzení křehčí než dianové epoxidy, pro většinu aplikací, u nichž se nevyžaduje zvýšená odolnost za tepla, jsou však dostačující [2].

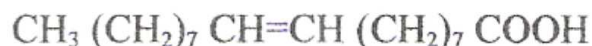


Obr. 28 Struktura epoxidových novolaků

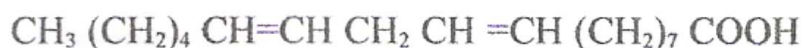
1.3.3 Stabilní epoxidové pryskyřice z obnovitelných netradičních zdrojů

Rozklad aromatických a cykloaromatických epoxidových pryskyřic vyráběných na bázi dianu je za spolupůsobení slunečního a ultrafialového záření doprovázen vznikem karcinogenních sloučenin [5].

S ohledem na ekologickou problematiku je pro výrobu možno použít i jiné typy základních surovin, jakými jsou nenasycené mastné kyseliny. Zejména výhodné jsou kyseliny s dlouhým alifatickým řetězcem, a to především kyseliny obsahující 18 atomů uhlíku: kyselina olejová (Obr. 29), kyselina linolová (Obr. 30) a kyselina linoleová (Obr. 31) [5].



Obr. 29 Kyselina olejová



Obr. 30 Kyselina linolová

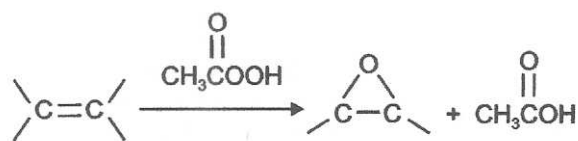


Obr. 31 Kyselina linoleová

Z nenasycených mastných kyselin vznikají pryskyřice s cykloalifatickými kruhy. Mají výhodu větší stability v přírodních podmínkách, neobsahují totiž aromatická jádra, absorbující sluneční záření, a tím ani nevytvářejí karcinogenní rozkladné látky. [5]

Epoxidace nenasycených mastných kyselin se provádí kyselinou peroxyoctovou, peroxy mravenčí, mravenčí za přítomnosti peroxidu vodíku (popř. i jiných oxidantů) (Obr. 32).

Reakce probíhá silně exotermicky a vyžaduje speciální zařízení a technologii, aby se zamezilo nebezpečí exploze [5].



Obr. 32 Schéma epoxidace nenasyčených mastných kyselin

Epoxidové pryskyřice s cykloalifatickými kruhy lze vytvrzovat stejnými tvrdidly jako dianové pryskyřice s tím, že k vytvrzování alifatickými aminy je potřebná vyšší teplota. Naopak epoxidy z nenasyčených mastných kyselin rychleji reagují s anhydridy dikarboxylových kyselin [5].

Hlavní předností epoxidových nátěrů, připravených z rostlinných olejů, je jejich stabilita vůči slunečnímu záření [5].

1.4 Vlastnosti epoxidových pryskyřic

1.4.1 Mechanické vlastnosti

Vzhledem k vhodnému dokonalému zesílení makromolekuly mají licí pryskyřice pozoruhodné mechanické vlastnosti, a to i v případě, když obsahují velké množství plniva.

Dosažitelné konečné hodnoty pevnosti závisí všeobecně na stupni vytvrzení. Významnou úlohu má přitom tvrdící teplota a doba tvrzení [8].

Dále z výborných mechanických vlastností EP vyniká zejména pevnost lepidel ve smyku, která je vynikající [8]. Spoje kovových součástí epoxidovými lepidly předčí pevností klasické spoje provedené svařováním nebo nýtováním. Při namáhání spoje dvou hliníkových součástí lepeného epoxidovým lepidlem se přetrhne hliníkový materiál a nikoli lepený spoj [6, 7].

1.4.2 Chemická odolnost

Epoxidové pryskyřice všeobecně mají dobrou chemickou odolnost. Jsou většinou tvořeny vazbami C–C, C–O–C a C–N–C, z nichž zejména vazby C–C jsou velmi odolné.

Odolávají zejména velmi dobře alkáliím a vedle toho i zředěným anorganickým i organickým kyselinám [1].

Chemická odolnost epoxidových pryskyřic stoupá s délkou řetězce molekuly a se stupněm zesílení. Značný vliv má typ síťující komponenty [1].

1.4.3 Odolnost za tepla

Odolnost epoxidových pryskyřic za tepla závisí do značné míry na druhu použitých tvrdidel a na stupni zesílení. Tvrdidla s alifatickými řetězci všeobecně dodávají epoxidovým pryskyřicím menší odolnost za tepla než tvrdidla s aromatickým jádrem. Odolnost za tepla je značně ovlivněna funkcí použitého tvrdidla [1].

1.4.4 Elektroizolační vlastnosti

Epoxidové pryskyřice mají výborné elektroizolační vlastnosti. Tyto vlastnosti jsou ovlivňovány zejména druhem použitých tvrdidel. Výborné elektroizolační vlastnosti dodávají epoxidovým pryskyřicím tvrdidla s aromatickými jádry, např. anhydrid kyseliny ftalové nebo anilínová pryskyřice [1].

1.4.5 Smrštění

Malé smrštění je dalším kladem epoxidových pryskyřic. Závisí na typu tvrdidla a na vytvrzovacích podmínkách. Tak např. u pryskyřice tvrzené ftalanhydridem je smrštění při vytvrzování [1]:

při 100 °C	0,7 %
200 °C	2,1 %
220 °C	2,3 %

1.5 Aplikace epoxidových pryskyřic

Aplikace EP jsou zaměřeny zejména na ty obory, kde vlastnosti levnějších pryskyřic nepostačují. K nejstarším a nejdůležitějším aplikačním odvětvím patří použití EP pro povrchovou ochranu. Jsou zastoupeny v sortimentu nátěrových hmot jako dvousložkové laky a barvy, vypalovací laky, vodné emulze i práškové nátěrové hmoty [3].

Velmi významné je použití EP jako lepidel nejrůznějších materiálů, zejména kovů, keramiky, skla a plastů [3].

Epoxidové skelné lamináty se používají tam, kde pevnostní a tepelné vlastnosti polyesterových laminátů nepostačují [3].

Prvním velkým výrobcem epoxidových pryskyřic byla švýcarská firma CIBA, která je vyráběla pod obchodním názvem ARALDIT. V tehdejší ČSFR zahájil výrobu v roce 1954 Spolek pro chemickou a hutní výrobu v Ústí nad Labem [6, 7].

2 ADITIVA EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC

Klasické epoxidové pryskyřice na bázi dianu, vytvrzené běžnými tvrdidly jsou tuhé, neohebné, někdy až křehké hmoty, které po vytvrzení ve spojení s materiály s jinou objemovou teplotní roztažností mají značná vnitřní pnutí, která často vedou k popraskání výrobků. Tyto nedostatky se projevují hlavně při jejich aplikaci pro větší rozměry výrobku, tzn. hlavně v elektrotechnickém průmyslu při odlévání a zapouzdřování, dále pak při aplikaci lepidel, tmelů, laků apod., kde se žádá odolnost proti nízkým teplotám, popř. odolnost proti nárazu. Uvedené nedostatky by se měly odstranit tzv. plastifikací epoxidových pryskyřic [2].

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

Největší rozmach plastifikace epoxidů byl v šedesátých letech minulého století. Vyskytla se široká paleta plastifikátorů, z nichž se však zavedlo do výroby jen nepatrné množství. Příčinou byly důvody ekonomické, ale i technické, neboť mnohdy byly připravené materiály sice plastické a elastické, ale ostatní vlastnosti jako tepelná odolnost, tvarová stálost, vysoká pevnost, přilnavost apod., typické pro epoxidy, se vytratily [2].

Obecně lze rozdělit plastifikaci na vnější (aditiva se při vytvrzování nezabudují, ale pouze oddálí od sebe jednotlivé řetězce vytvrzených makromolekul, čímž způsobí jejich zvýšenou pohyblivost) a vnitřní (reaktivní složky se zabudují při vytvrzování a svou strukturou změní tuhý charakter hmoty). Druhému druhu plastifikace se dnes všeobecně dává přednost. Analogicky k užití terminologii v oboru termoplastů je vhodnější přiřadit název plastifikátor vnějším plastifikátorům a vnitřní plastifikátory nazývat flexibilizátory [2].

2.1 Plastifikátory

Přesné vymezení pojmu „plastifikátor“ není jednoduché. Některé látky obsahující koncové skupiny –OH působí při použití aminových tvrdidel jako plastifikátory a při použití anhydridu jako flexibilizátory [2].

Pro plastifikaci se používají epoxidové estery, glyceriny mastných kyselin, polymerní mastné alkoholy, estery ethylenglykolmonoalkyletheru s organickými kyselinami, adukty tetrahydrofurfurylalkoholu s ethylenoxidem. Tyto látky však mohou být při použití anhydridu kyseliny jako tvrdidla částečně zabudovány do sítě během vytvrzování. Poměrně levným plastifikátorem je pro některé účely černouhelný dehet [2].

2.2 Flexibilizátory

Setrvačností se za flexibilizátor považuje látka, která má dlouhý ohebný řetězec, jenž se zabuduje do sítě jedním nebo oběma konci a tak se sníží síťová hustota a zvýší její elasticita. Všeobecně lze říci, že s přidavkem flexibilizujících komponent ať již ve formě flexibilní epoxidové pryskyřice, nebo flexibilizátoru s odlišným chemickým složením, nebo flexibilizujícího tvrdidla klesá teplota skelného přechodu a tomu odpovídající tvarová stálost za tepla, stoupá nasákavost, zhoršují se elektrické vlastnosti zvláště za vyšší teploty, klesá trvalá tepelná odolnost, klesá mechanická pevnost a zvětšuje se protažení, dále klesá modul pružnosti, více či méně vzrůstá rázová houževnatost [2].

Největší technický význam mají polyfunkční flexibilizátory, které obsahují v molekule průměrně dvě nebo více reaktivních skupin schopných zreagovat s tvrdidlem nebo naopak s epoxidovou skupinou a zabudovat se do sítě při vytvrzování. Budeme je členit podle druhu reaktivních skupin [2].

2.2.1 Flexibilizátory obsahující glycidylvé skupiny

Flexibilizátory obsahující glycidylvé skupiny se připravují obvykle z polyglykolů a epichlorhydrinu. Vzniklé polyglykoldiglycidylethery na bázi polyethylenglykolu nebo polypropylenglykolu se liší v délce řetězce [2].

2.2.2 Flexibilizátory obsahující hydroxylové skupiny

Flexibilizátory obsahující hydroxylové skupiny na konci řetězců jsou obvykle polyglykoly připravované polymerací ethylenoxidu, popř. propylenoxidu. Podle polymeračního stupně se liší ve viskozitě. Polypropylenglykoly mají nižší viskozitu než polyethylenglykoly při stejné relativní molekulové hmotnosti. Lze je použít jako flexibilizátory společně s anhydridy a komplexy BF_3 . Za přítomnosti aminových tvrdidel působí jako plastifikátory. Do této skupiny dále patří polyestery obsahující skupiny $-\text{OH}$ na konci makromolekuly. Připravují se reakcí polyalkoholu s polykarboxylovými kyselinami [2].

2.2.3 Flexibilizátory obsahující karboxylové skupiny

Flexibilizátory obsahující karboxylové skupiny v molekule jsou reprezentovány polyestery se skupinami $-\text{COOH}$ na konci makromolekul, dimerními popř. trimerními mastnými kyselinami nebo vyššími alifatickými dikarboxylovými kyselinami. Kyselé polyestery se připravují polykondenzací glykolů s alifatickými nebo aromatickými kyselinami při mírném přebytku kyselin. Lze je použít jako tvrdidel a vytvrzovat pryskyřici za přítomnosti terciárních aminů jako urychlovačů při teplotách kolem $160\text{ }^\circ\text{C}$.

Vytvrzování pouze samotnými kyselinami je nevýhodné (pro vysokou vytvrzovací teplotu a dlouhou dobu, nízkou síťovou hustotu, vyšší polaritu vlivem volných skupin $-\text{OH}$), a proto je vhodnější použít kyselé polyestery jako flexibilizátory a vytvrzovat pomocí anhydridů kyselin. Vzniklé produkty obsahují kolem 60 % polyesteru, mají dobré mechanické pevnosti a výbornou odolnost odlitků proti tepelným nárazům [2].

Zvláště zajímavý je případ flexibilizace epoxidových pryskyřic pomocí polyesteru kyseliny jantarové a butylenglykolu za přítomnosti menšího množství anhydridu. Vzniklé produkty mají vlastnosti velmi málo závislé na teplotě a vynikají vysokou houževnatostí [2].

2.2.4 Flexibilizátory obsahující anhydridové skupiny

Flexibilizátory obsahující v molekule anhydridové skupiny jsou představovány hlavně deriváty anhydridu kyseliny dodecenylijantarové (DDSA), polyanhydridy a polyesteranhydridy alifatických dikarboxylových kyselin [2].

DDSA je nažloutlá nízkoviskozní kapalina, dobře mísitelná s epoxidovými pryskyřicemi a ostatními anhydridy. Po vytvrzení poskytuje hmoty, které jsou částečně flexibilizovány a přitom mají velmi dobré elektrické vlastnosti za vyšší teploty [2].

Polyanhydridy alifatických dikarboxylových kyselin jsou polotuhé až tuhé látky čpící po kyselině octové a na vzduchu poměrně nestálé. Prakticky se používají polyanhydridy kyseliny adipové (PAKA), azelaové (PAPA) a sebakové (PAKS), přičemž první má malý, druhý střední a třetí velký flexibilizační účinek. Je zřejmé, že flexibilizační efekt stoupá s počtem atomů uhlíku v molekule kyseliny [2].

2.2.5 Flexibilizátory obsahující aminoskupiny

Flexibilizátory obsahující v molekule aminoskupiny jsou hlavně polyalkylenaminy, polyetheraminy, aminoamidy vyšších nasycených nebo nenasycených polymerních mastných kyselin, polyamidy se skupinami $-NH_2$ na konci řetězců [2].

Z polyalkylenaminů má určitý flexibilizační efekt hexamethyldiamin, který má však omezené použití, protože je pevný a velmi hygroskopický. Mnohem širšího upotřebení dosáhne jeho derivát trimethylhexamethyldiamin, který slouží jako mírně flexibilizující tvrdidlo epoxidových pryskyřic pro střední a vyšší vytvrzovací teplotu (80 až 150 °C).

Vytvrzené hmoty mají mít výbornou pevnost v tahu, zvýšenou rázovou houževnatost při tvarové stálosti za tepla a dobré elektrické vlastnosti při vyšší teplotě [2].

2.2.6 Flexibilizátory obsahující merkaptoskupiny

Flexibilizátory obsahující v molekule merkaptoskupiny jsou lineární nebo rozvětvené oligomery, obsahující v řetězci disulfidové části a končící merkaptoskupinou –SH.

Připravují se reakcí alkalických polysulfidů s di- nebo trihalogenidy alifatických uhlovodíků, popř. štěpením vysokomolekulárních polysulfidů.

Údajně se získají houževnaté produkty s nízkou smrštivostí, navlhavostí a se zvýšenou odolností proti změnám teploty a rozpouštědlům [2].

2.2.7 Jiné flexibilizátory

Poměrně málo známým typem flexibilizace je použití tetrahydrofuranových derivátů jako flexibilizátorů epoxidových pryskyřic vytvrzovaných iontovými katalyzátory a anhydridy, a jako plastifikátorů při použití aminových tvrdidel [2].

3 ADITIVA ZVYŠUJÍCÍ HOUŽEVNATOST

Epoxidové pryskyřice jsou považovány za jedny z nejdůležitějších reaktoplastů pro mnoho průmyslových aplikací, ale bohužel se vyznačují relativně nízkou houževnatostí. V tomto ohledu bylo mnoho úsilí věnováno tomu, aby se zlepšila houževnatost vytvrzených epoxidových pryskyřic [12].

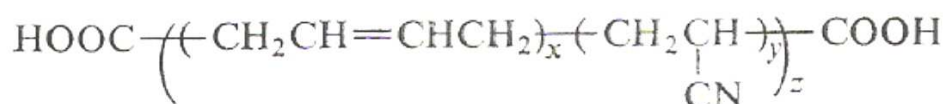
Proto dochází k modifikacím polymerní matrice dvěma základními směry:

- úprava hustoty polymerní sítě,
- vložení modifikační přísady [9].

3.1 Tekuté reaktivní kaučuky

Epoxidové kompozice s malým podílem tekutých kaučuků (asi do 20 hmotn. dílů) jsou dvoufázové systémy (část kaučukové fáze dispergované v přebytku epoxidu), které dosahují vysokých hodnot mechanické pevnosti, rázové houževnatosti a zejména tzv. lomové energie při zachování téměř stejné tepelné odolnosti jako nemodifikované epoxidy po vytvrzení běžnými tvrdidly. Tyto systémy se nazývají zhouževnatěle (angl. toughned) [2].

Nutným požadavkem je reaktivnost tekutých kaučuků s epoxidovou pryskyřicí. Jednou z nejúčinnějších reaktivních skupin jsou karboxylové skupiny, přítomné na koncích reaktivních řetězců. Nejznámějším představitelem těchto látek je tekutý kaučuk firmy Goodrich, USA, Hycar 1300 x 8. Typická struktura tohoto karboxylem terminovaného kopolymeru butadien-akrylonitrilu (CTBN) je následující:



Obr. 33 Struktura karboxylem terminovaného kopolymeru

butadien-akrylonitrilu

$x = 5$, $y = 1$, $z = 10$, relativní molekulová hmotnost je 3300 a podíl akrylonitrilu 18,8 % [2].

Lze říci, že k dosažení řádově vyšší houževnatosti kompozic jsou potřebné tři požadavky:

1. vhodný průměr částic dispergované fáze,
2. reakce mezi dispergovanou fází a epoxidovou pryskyřicí a
3. elastický charakter částic [2].

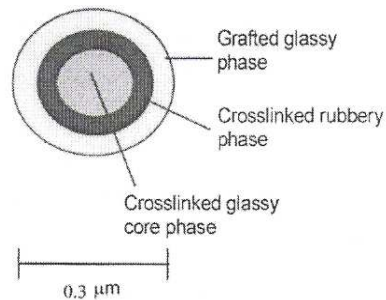
Jsou však známy i kaučuky zakončené aminovými (ATBN), hydroxylovými (HTBN), vinylovými (VTBN) skupinami a merkaptoskupinami [2].

3.2 Core-shell částice

Jedním ze způsobů zhouževnatění epoxidových pryskyřic je využití polymerních částic vrstevnaté struktury a kulovitého tvaru anglicky nazývaných core-shell (core – jádro; shell – skořepina). Jak název napovídá tyto částice se skládají z jádra, mezivrstvy a obalu. Někdy může dojít k nahrazení jádra plynem a vzniklá částice je dutá koule [9].

Tvar sám o sobě by však nevedl ke zvýšení rázové houževnatosti. Základním rozdílem mezi jinými způsoby zhouževnatění je způsob navázání do epoxidové matrice. Částice core-shell jsou na povrchu značně polární a jsou schopné reakce s epoxidovými skupinami i tvrdidlem, začlenění do struktury je tudíž pomocí kovalentní vazby. Následkem může dojít ke zvýšení rázové houževnatosti až o několik stovek procent při zachování dostatečných reologických charakteristik, malému nebo žádnému poklesu teploty skelného přechodu a jen mírnému snížení modulu pružnosti v tahu a ohybu [9].

Stupeň dispergace jednotlivých částic v epoxidové matrici má rozhodující vliv na houževnatost epoxidových pryskyřic [13].



Obr. 34 Základní typ core-shell částice

3.3 Nanočástice

Aby došlo k rozvoji technických kompozitů, použila celá řada vědců anorganická plniva k tomu, aby se posílily vlastnosti epoxidových pryskyřic a dalších polymerů. Celá řada provedených výzkumů byla zaměřena na začlenění nízkého a vysokého poměru nanoplňiv, která demonstrovala svou schopnost vylepšit houževnatost polymerních materiálů a další velice důležité vlastnosti, např. odolnost proti opotřebení a měrný elektrický odpor [14].

Nanočástice omezují deformaci polymerní matrice méně než mikročástice, protože jsou lépe začleněny do struktury polymeru. V závislosti na více nebo méně silných interakcích s matricí vyplývá, že ovlivňují deformační mechanismy v polymeru v mikro- nebo dokonce v nanoměřítku [14].

Speciální vlastností nanočástic je jejich vysoký specifický povrch. Vysoký specifický povrch plniv je vhodný pro vytvoření fázového rozhraní ve směsi, což vede k dokonalému rozptýlení modifikátoru v matrici. Do jaké míry bude fázové rozhraní ovlivňovat vlastnosti směsi závisí např. na velikosti jeho silového působení [14].

Vysoké materiálové náklady, komplikované zpracování a omezenost výrobních technologií brání produkci a použití těchto nanočástic ve velkém průmyslovém měřítku. Stále se totiž vyskytují potíže spojené s rovnoměrnou distribucí jednotlivých částic v matrici [14].

3.4 Hyper–rozvětvené polymery

V posledních letech se objevily nové typy modifikátorů založené na struktuře hyper–rozvětvených polymerů, zejména polyesterů [15].

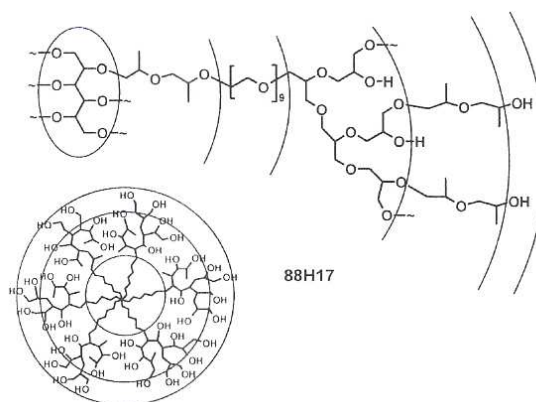
Klíčovými rysy hyper–rozvětvených polymerů je jejich velmi vysoký stupeň větvení a vysoká funkčnost koncových skupin, které se nachází v povrchových vrstvách těchto core-shell polymerů. Tyto reaktivní koncové skupiny se přidávají do hyper–rozvětvených částic proto, aby došlo k vytvoření kovalentní vazby mezi těmito částicemi a matricí.

Výsledkem je nízká viskozita pryskyřice [15].

Mezi nepoužívanější koncové skupiny, které mají rozhodující vliv na vlastnosti, patří hydroxylové, karboxylové a epoxidové skupiny a jejich volba závisí na tom, jaké vlastnosti má daný polymer při aplikaci vykazovat [15].

Hlavním představitelem hyper–rozvětvených polymerů používaných k zhouževnatění reaktoplastů jsou alifatické polyesteru známé pod obchodním názvem Boltorn [15].

Byla provedena celá řada měření, která se zabývala vlivem molekulové hmotnosti hyper–rozvětveného polyesteru na houževnatost pryskyřice. Bylo zjištěno, že hyper–rozvětvený polyester o molekulové hmotnosti 1342 g/mol ovlivňuje houževnatost nejvíce, naopak nejmenších změn bylo dosaženo u polyesteru s molekulovou hmotností blízkou se 3500 g/mol [15].



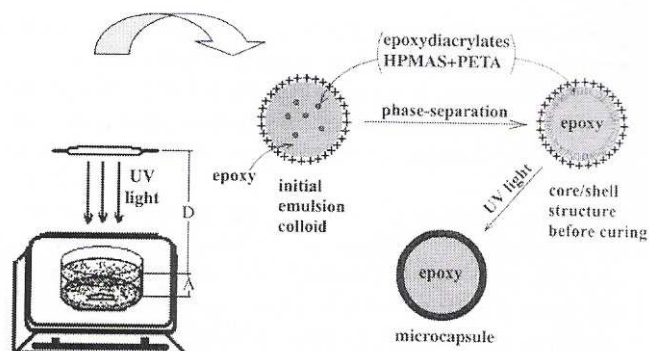
Obr. 35 Struktura core/shell částice
hyper–rozvětveného typu

3.5 Samouzdravující polymery

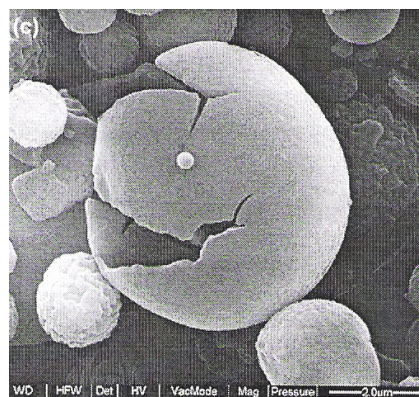
Mikrokapsle a technologie výroby mikrokapslí se používají v mnoha oblastech zahrnující např. zdravotnické materiály, tvorbu filmových a hudebních nosičů, průmyslové materiály aj. Mikrokapsle obsahující kapalnou „ozdravnou“ látku byly nedávno použity pro výrobu „samouzdravujících“ (angl. self-healing) polymerních kompozitů [16].

Princip jejich účinku spočívá v tom, že kapsle jsou již součástí cílového polymeru. Když dojde k jejich poškození, „ozdravná“ látka se uvolní do vzniklé trhliny a s pomocí tvrdidla rozptýleného v matrici ji zacelí [16].

Struktura těchto mikrokapslí je typu tzv. core/shell [16]. Tvorbu mikrokapslí je možné provádět pomocí UV iniciované radikálové polymerace přímo v epoxidové emulzi pomocí emulgátoru a epoxyakrylátu, které reagují za vzniku částic s stěnou. Po ozáření UV dochází k vytvoření mikrokapsle [9].



Obr. 36 Schéma tvorby mikrokapsle



Obr. 37 Prasklá mikrokapsle

DISKUZE

Epoxidové pryskyřice patří k velice používaným polymerním materiálům. Povrchová ochrana je jednou z mnoha průmyslových oblastí, kde se s nimi můžeme setkat. Ve srovnání s jinými typy pryskyřic vykazují např. lepší mechanické vlastnosti, vyšší odolnost za tepla, menší smrštění při vytvrzování atd., ovšem na druhé straně může jejich vytvrzování při nízkých teplotách trvat i několik dní.

Jednou z negativních vlastností epoxidů je nízká rázová houževnatost, která do určité míry limituje jejich použití v širším měřítku. Proto se již několik let provádí studie, které by vedly k závěrům, že určitý typ aditiv je pro zvýšení rázové houževnatosti nejlepší a s jeho použitím nedojde k zhoršení dalších vlastností.

Jednou z metod používaných pro zvýšení rázové houževnatosti epoxidových kompozitů je začlenění kapalných reaktivních kaučuků do struktury. Na jedné straně dochází ke zvýšení rázové houževnatosti, ale na druhé straně se přídavek těchto kaučuků projeví zvýšením viskozity, díky čemuž se epoxidy hůře zpracovávají [10, 11, 12].

Dále byl pozorován vliv tzv. core-shell částic. Jejich přítomnost v matrici se projeví zvýšením rázové houževnatosti až o několik stovek procent, aniž by došlo ke zvýšení viskozity a výraznému poklesu modulu pružnosti. Problémem je vzhledem k malé velikosti těchto částic dosáhnout rovnoměrné distribuce v matrici [9, 13].

S problémem rovnoměrné distribuce je spojené i začlenění nanočástic do epoxidové matrice. Přídavek těchto aditiv ani tak nezvyšuje rázovou houževnatost jako spíše ovlivňuje úroveň mechanických vlastností [14].

V posledních letech byl pozorován vliv tzv. „samouzdravujících“ polymerů a core-shell částic hyper-rozvětveného typu. Použití těchto aditiv s sebou nese i nevýhody, neboť materiály a zařízení potřebné pro jejich přípravu jsou poměrně drahé [15, 16].

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce pojednává o přípravě epoxidových pryskyřic a základních surovinách, které se pro jejich přípravu používají. Dále je popsán mechanismus vytvrzování EP a jsou zde uvedena tvrdidla sloužící k vytvrzování. Malá část je věnována pryskyřicím na jiné než dianové bázi a jsou také zmíněny základní vlastnosti epoxidů a jejich aplikace.

V další části je pozornost zaměřena na aditiva, kterými je možné do určité míry vylepšit nedostatky epoxidových pryskyřic, které se u nich vyskytují při aplikaci. Tato aditiva jsou rozdělena podle toho, zda se při vytvrzovací reakci do struktury pryskyřice začlení nebo ne.

Jednou z nežádoucích vlastností epoxidových pryskyřic je nízká rázová houževnatost. Byla provedena a stále se provádí celá řada výzkumů a testů, které spočívají v začlenění různých aditiv do matrice, jejichž účinkem by bylo dosaženo příznivých hodnot rázové houževnatosti bez toho, aby došlo k výraznému zhoršení jiných vlastností typických pro epoxidové pryskyřice. Dodnes se však vyskytují různé problémy, které nedovolují vyrábět určitý typ aditiv zvyšujících rázovou houževnatost ve velkém průmyslovém měřítku.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. LIDAŘÍK, M., KINCL, J., ROTH, V., BRING, A.; *Epoxidové pryskyřice*, SNTL, Praha 1959
2. LIDAŘÍK, M. A KOLEKTIV; *Epoxidové pryskyřice*, SNTL, Praha 1983
3. MLEZIVA, J.; *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*, Sobotáles, Praha 1993
4. KALEDOVÁ, A., TAMCHYNOVÁ, P.; *Studium nátěrových systémů pro korozní ochranu kovových materiálů z hlediska výběru pojiv a pigmentů*, CHEMagazín, ročník XIII, 28–31, 2003
5. ZAHRADNÍK, L., TÝNOVÁ, E., KALOUSKOVÁ, H.; *Stabilní epoxidové pryskyřice z obnovitelných netradičních zdrojů – ekonomicky a ekologicky přijatelné řešení*, *Koroze a ochrana materiálu*, 49, 83–86, 2005
6. VAVŘÍN, F.; *Plastické hmoty – skripta pro VUT Brno – fakulta stavební*, 1. vydání, SNTL, Praha 1966
7. DOLEŽAL, V.; *Plastické hmoty*, 2. vydání, SNTL, Praha 1965
8. HOLÍK, M.; *Vytvrzovací systémy epoxidových pryskyřic*, Bakalářská práce, FT UTB Zlín, 2005
9. HRBÁČEK, J.; *Vliv core-shell částic na rázovou houževnatost epoxidových pryskyřic*, Výzkumná zpráva, FT UTB Zlín, 2007
10. AUAD, ML., FRONTINI, PM., BORRAJO, J., ARANGUREN, MI.; *Liquid rubber modified vinyl ester resins: fracture and mechanical behavior*, *Polymer*, 42, 3723–3730, 2001
11. CHIKHI, N., FELLAHI, S., BAKAR, M.; *Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber*, *European Polymer Journal*, 38, 251–264, 2002
12. SAADATI, P., BAHARVAND, H., RAHIMI, A., MORSHEDIAN, J.; *Effect of modified liquid rubber on increasing toughness of epoxy resins*, *Iranian Polymer Journal*, 14, 637–646, 2005

13. QIAN, J. Y., PEARSON, R. A., DIMONIE, V. L., SHAFFER, O. L., EL-AASSER, M. S.; *The role of dispersed phase morphology on toughening of epoxies*, Polymer, 38, 21–30, 1997
14. WETZEL, B., ROSSO, P., HAUPERT, F., FRIEDRICH, K.; *Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms*, Engineering Fracture Mechanics, 73, 2375–2398, 2006
15. FRÖHLICH, J., KAUTZ, H., THOMANN, R., FREY, H., MÜLHAUPT, R.; *Reactive core/shell type hyperbranched blockcopolyethers as new liquid rubbers for epoxy toughening*, Polymer, 45, 2155–2164, 2004
16. XIAO, D. S., RONG, M. Z., ZHANG, M. Q.; *A novel method for preparing epoxy-containing microcapsules via UV irradiation-induced interfacial copolymerization in emulsions*, Polymer, 48, 4765–4776, 2007
17. W.W.W. GOOGLE. CZ → Sloučeniny snižující hořlavost EP → Plasty pro strojírenství, 20. 5. 2008

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

- aj. – a jiné
- EP – epoxidová pryskyřice
- M – molární hmotnost
- g/mol – gram na mol (jednotka molární hmotnosti)
- min. – minimálně
- terc. – terciární
- tzv. – takzvaný
- BF₃ – fluorid boritý
- °C – stupeň Celsia
- % – procenta
- PCB – polychlorované bifenyly
- např. – například
- ČSFR – Československá federativní republika
- tzn. – to znamená
- apod. – a podobně
- popř. – popřípadě
- OH – hydroxylová skupina
- COOH – karboxylová skupina
- NH₂ – aminová skupina
- DDSA – anhydrid kyseliny dodecenylijantarové
- PAKA – polyanhydrid kyseliny adipové
- PAPA – polyanhydrid kyseliny azelaové
- PAKS – polyanhydrid kyseliny sebakové
- hmotn. – hmotnostní

CTBN – karboxylem terminovaný kopolymer polybutadienakrylonitrilu

(z angličtiny carboxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile))

VTBN – vinylem terminovaný kopolymer polybutadienakrylonitrilu

(z angličtiny vinyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile))

ATBN – aminem terminovaný kopolymer polybutadienakrylonitrilu

(z angličtiny amine-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile))

HTBN – hydroxylem terminovaný kopolymer polybutadienakrylonitrilu

(z angličtiny hydroxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile))

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Dian	9
Obr. 2 Dichlorhydrin.....	9
Obr. 3 Epichlorhydrin	9
Obr. 4 Glycidyllová skupina	10
Obr. 5 Epoxidová skupina	10
Obr. 6 Alkalická kondenzace dianu s epichlorhydrinem	11
Obr. 7 Reakce epoxidové skupiny s fenolickým hydroxylem za vzniku výšemolekulární látky.....	11
Obr. 8 Struktura vytvrzené epoxidové pryskyřice	12
Obr. 9 Vznik hydroxylové a sekundární aminoskupiny.....	13
Obr. 10 Reakce sekundární aminoskupiny za vzniku terciární aminoskupiny	13
Obr. 11 Diethylentriamin	13
Obr. 12 Dipropylentriamin.....	14
Obr. 13 Triethylentetramin	14
Obr. 14 2,2,4- a 2,4,4-trimethylhexamethyldiamin	14
Obr. 15 Isoforondiamin.....	14
Obr. 16 Reakce dimérních mastných kyselin s alifatickými polyaminy	15
Obr. 17 <i>m</i> -fenylendiamin	15
Obr. 18 4,4'-diaminodifenylmethan	16
Obr. 19 4,4'-diaminodifenylylsulfon.....	16
Obr. 20 Reakce vícefunkční polythiolové sloučeniny s epoxidovou skupinou	16
Obr. 21 Otevření anhydridového kruhu alkoholickým hydroxylem	17
Obr. 22 Reakce volné karboxylové skupiny s epoxidovou skupinou	17
Obr. 23 Methyl-Nadic anhydrid	17
Obr. 24 Anhydrid kyseliny dodecenylyantarové.....	18
Obr. 25 Benzyl dimethylamin	18
Obr. 26 Tetrabromdian.....	20
Obr. 27 Bisfenol F.....	20
Obr. 28 Struktura epoxidových novolaků.....	21
Obr. 29 Kyselina olejová	21

Obr. 30 Kyselina linolová	21
Obr. 31 Kyselina linoleová	21
Obr. 32 Schéma epoxidace nenasycených mastných kyselin.....	22
Obr. 33 Struktura karboxylem terminovaného kopolymery	30
Obr. 34 Základní typ core-shell částice.....	32
Obr. 35 Struktura core/shell částice	33
Obr. 36 Schéma tvorby mikrokapsle.....	34
Obr. 37 Prasklá mikrokapsle.....	34

