



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

## POLYMERY NA BÁZI EPOXIDIZOVANÝCH OLEJŮ

POLYMERS BASED ON EPOXYDIZED OILS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Romana Zálešáková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Radek Příklad, Ph.D.

BRNO 2016

# ZADÁNÍ

## **ABSTRAKT**

Cílem této bakalářské práce je studium materiálů na bázi epoxidizovaných rostlinných olejů, výroba testovacích těles z vybrané matrice a stanovení její mechanických a termických vlastností. Teoretická část práce se zabývá epoxidovými pryskyřicemi, jejich strukturou a vytvrzováním. Následně se věnuje obecnému popisu rostlinných olejů a jejich epoxidizací. Experimentální část se zabývá vytvrzováním epoxidových pryskyřic tvrdidly, která jsou na bázi anhydridů dikarboxylových kyselin. Bylo testováno vytvrzování epoxidizovaného sójového oleje s různými anhydridovými tvrdidly a také vytvrzování směsi s komerčním systémem. Z vybraných směsí byla připravena testovací tělesa, která byla podrobena tahové, ohybové a rázové zkoušce, TGA a DMA.

## **ABSTRACT**

The aim of the bachelor's thesis is study of materials based on epoxidized vegetables oils, production of test specimens of selected matrix and assessment of its mechanical and thermal properties. The theoretical part deals with epoxy resins, their structure and curing. Then it deals with general description of vegetable oils and their epoxidization. Experimental part describes curing of epoxy resin by hardeners, based on carboxylic acid anhydrides. Curing epoxidized soybean oil was tested with different anhydride hardeners and curing the mixture with commercial epoxy system. Test specimens were prepared from selected mixtures. Specimens were studied by tensile, bending and impact test, TGA and DMA.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Polymerní matrice, epoxidové pryskyřice, vytvrzování anhydridy, epoxidace, epoxidizovaný rostlinný olej

## **KEYWORDS**

Polymer matrix, epoxy resin, anhydride curing agents, epoxidation, epoxidized vegetables oil

ZÁLEŠÁKOVÁ, R. *Polymery na bázi epoxidizovaných olejů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 44 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.

## **PROHLÁŠENÍ**

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

.....  
Romana Zálešáková

## **PODĚKOVÁNÍ**

Chtěla bych poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce Mgr. Radku Přikrylovi, Ph.D. za jeho odbornou pomoc, množství cenných rad, vstřícnost a trpělivost. Dále děkuji Ing. Přemyslu Menčíkovi za jeho rady a pomoc při řešení této práce. Děkuji také mým přátelům a celé mojí rodině za podporu během studia.

# OBSAH

1 ÚVOD.....	7
2 TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1 Reaktoplasty .....	8
2.2 Epoxidové pryskyřice (EP).....	8
2.2.1 Vytvrzování epoxidových pryskyřic .....	9
2.2.1.1 Vytvrzování anhydridy dikarboxylových kyselin.....	10
2.2.2 Kinetika vytvrzování epoxidových pryskyřic .....	11
2.3 Rostlinné oleje .....	14
2.3.1 Druhy rostlinných olejů.....	14
2.3.1.1 Nasycené rostlinné oleje .....	14
2.3.1.2 Mononenasyčené rostlinné oleje.....	15
2.3.1.3 Polynenasycené rostlinné oleje .....	15
2.3.2 Epoxidizace .....	15
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	17
3.1 Použité materiály .....	17
3.2 Epoxidový ekvivalent (EEW) epoxidu.....	17
3.3 Náhrada methyl-Nadic anhydridu .....	18
3.4 Výroba testovacích tělísek.....	18
3.5 Použité testovací metody .....	19
3.5.1 Tahová zkouška.....	19
3.5.2 Ohybová zkouška .....	20
3.5.3 Rázová houževnatost.....	21
3.5.4 Termogravimetrická analýza (TGA).....	22
3.5.5 Dynamická mechanická analýza (DMA).....	23
4 VÝSLEDKY.....	24
4.1 První série .....	24
4.1.1 Výsledky tahové zkoušky.....	24
4.1.2 Výsledky ohybové zkoušky .....	25
4.1.3 Výsledky rázové zkoušky.....	26
4.1.4 Výsledky TGA .....	27
4.1.5 Výsledky DMA .....	27
4.2 Druhá série.....	28

4.2.1	Výsledky tahové zkoušky.....	28
4.2.2	Výsledky TGA .....	30
4.3	Srovnání první a druhé série .....	30
5	ZÁVĚR.....	32
6	POUŽITÁ LITERATURA .....	33
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK .....	35
8	PŘÍLOHY .....	36

# 1 ÚVOD

Epoxidové pryskyřice patří do důležité skupiny materiálů, které mají v současné době díky svým skvělým vlastnostem velmi široké spektrum využití. Vyznačují se velkou mechanickou odolností, pevností v tahu a tlaku a vynikající adhezí. Díky tomu nalézají uplatnění zejména v elektrochemickém a automobilovém průmyslu a jiných odvětvích. Největším problémem a nevýhodou těchto pryskyřic je ale to, že jejich hlavní složky jsou na bázi ropných produktů a jejich derivátů.

V současné době je každým rokem kladen čím dál tím větší důraz na ochranu životního prostředí a zvyšuje se zájem o materiály z obnovitelných zdrojů, jejichž výroba by byla mnohem šetrnější k okolí a zároveň by se tím omezila i závislost na ropě a ropných produktech. Snaha o vývoj ekologičtějších materiálů se pomalu začíná projevovat i v oblasti epoxidových pryskyřic a stále větší uplatnění nachází pryskyřice a kompozity, jejichž složky jsou z obnovitelných zdrojů. Pořád se ale jedná pouze o velmi malé procento výroby a to zejména díky omezené dostupnosti potřebných materiálů a velkým nákladům na výrobu.

Jednou z možností, jak lze vyřešit problém jak s ekonomickou stránkou, tak i s dostupností materiálů jsou nenasycené rostlinné oleje, jako je např. sójový, řepkový a slunečnicový. Tyto oleje mohou být vzhledem ke své struktuře chemicky modifikovány. Výsledkem jsou pak epoxidizované rostlinné oleje, lze využít pro výrobu epoxidových pryskyřic. Ty pak v určitých případech mohou alespoň z části nahradit původní látky, které byly na ropné bázi.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

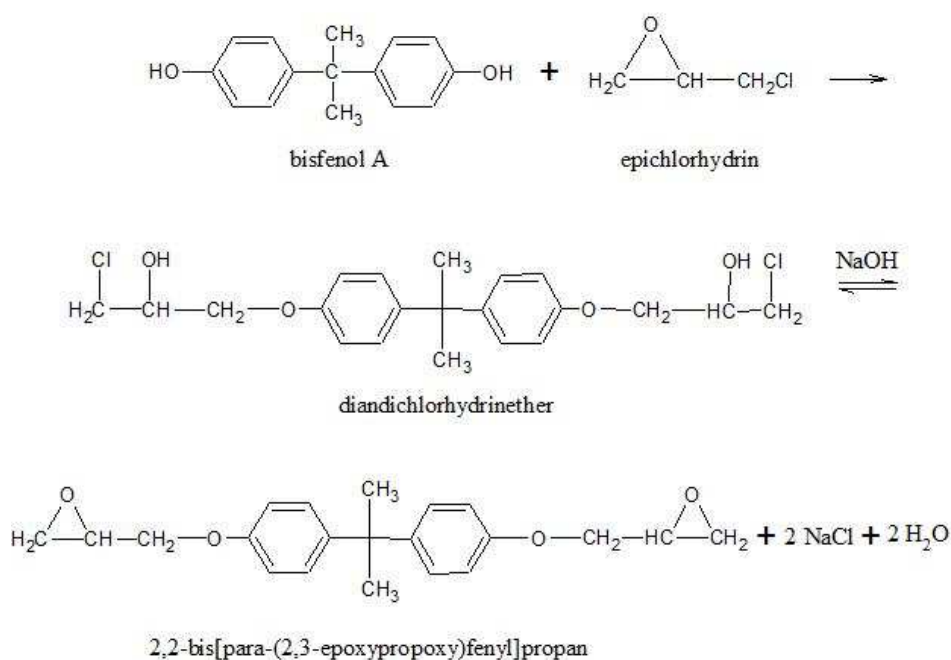
### 2.1 Reaktoplasty

Reaktoplasty jsou viskózní tekutiny tvořeny malými molekulami, které se vytvrzují chemickou reakcí za přítomnosti katalyzátoru při laboratorní nebo zvýšené teplotě. Při vytvrzování dochází ke vzniku chemických vazeb mezi molekulami a vzniká třídímenzionální polymerní síť. V ideálním případě je konečný produkt jedinou makromolekulou. To znamená, že vytvrzený reaktoplast zůstává v tuhé fázi i po zahřátí a je tedy odolný proti vysokým teplotám. Naopak velkou nevýhodou je křehkost a omezení jeho recyklace. Mezi reaktoplasty řadíme například nenasyčené polyestery, melaminy a epoxidové pryskyřice.[1]

### 2.2 Epoxidové pryskyřice (EP)

Epoxidové pryskyřice jsou charakteristické tím, že ve své molekule obsahují epoxidovou neboli oxiranovou skupinu. Jedná se o velmi reaktivní sloučeniny a to díky přítomnosti epoxidového kruhu, který se snadno otevírá působením velkého počtu látek. Jedna z jejich výhodných vlastností je, že během vytvrzování nedochází k odštěpení vedlejších produktů a dochází tak jen k velmi malému polymeračnímu smrštění (okolo 2 %). Toho se využívá u výrobků, u kterých jsou požadovány přesné rozměry a při výrobě kompozitních materiálů, kde je díky tomuto malému smrštění minimalizováno vnitřní pnutí i u velkých dílů. Mezi další vlastnosti EP patří výborná adheze k většině povrchů, velmi dobré mechanické a elektrické vlastnosti, chemická odolnost vůči vodě, kyselinám a některým rozpouštědlům.

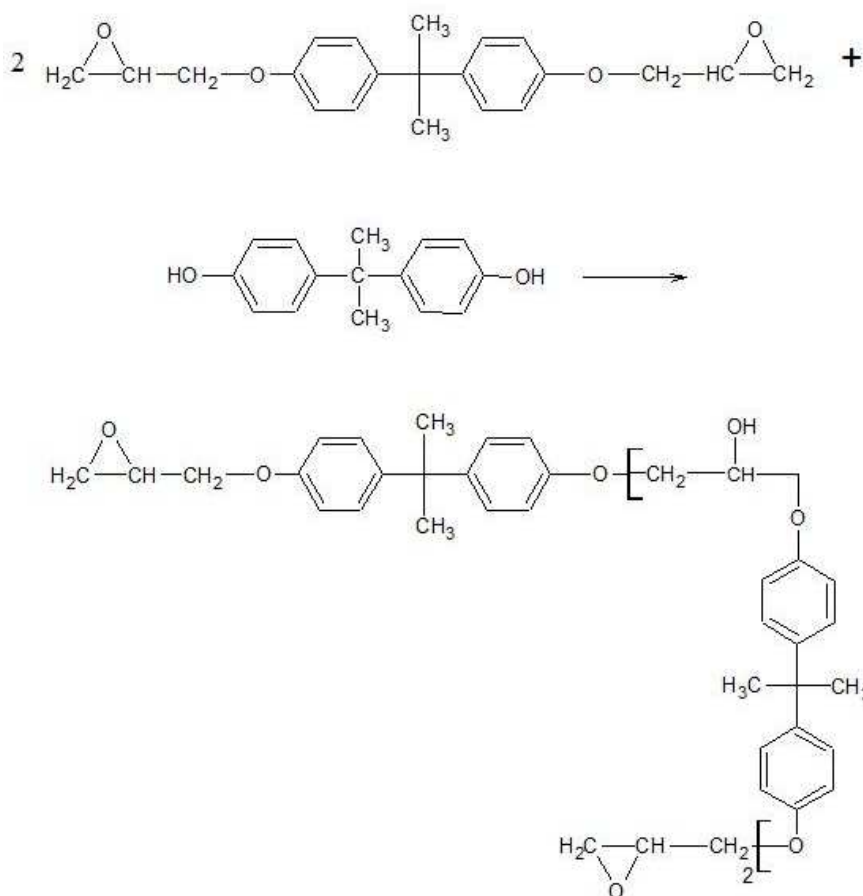
Nejběžnějším typem EP jsou pryskyřice glycidového typu. Získávají se pomocí alkalické kondenzace epichlorhydrinu s bisfenolem A, která probíhá ve dvou hlavních reakcích (obr. 1). Během prvního kroku dochází ke katalyzované adici epoxidové skupiny epichlorhydrinu na fenolickýhydroxyl. V dalším kroku se poté odštěpí chlorovodík za současného vytvoření epoxidových skupin. [1]



Obrázek 1.: Schéma alkalické kondenzace epichlorhydrinu s bisfenolem A [1]



Kondenzační reakce poté dále pokračuje reakcí epoxidové skupiny s další molekulou bisfenolu A a vzniká polymerní řetězec (obr. 2)[1]:



Obrázek 2.: Schéma vzniku polymerního epoxidového řetězce[1]

### 2.2.1 Vytvrzování epoxidových pryskyřic

Epoxidové pryskyřice lze vytvrzovat několika způsoby, které se volí na základě jejich účelnosti nebo vhodnosti, které jsou vázány na další zpracování epoxidů a jejich konečném využití. Mezi nejběžnější postupy vytvrzování patří:

- polyadice probíhající na epoxidových skupinách (polymeračním činidlem jsou zde sloučeniny, které mají volný vodíkový atom)
- polykondenzace na přítomných hydroxylových skupinách
- polymerace epoxidových skupin

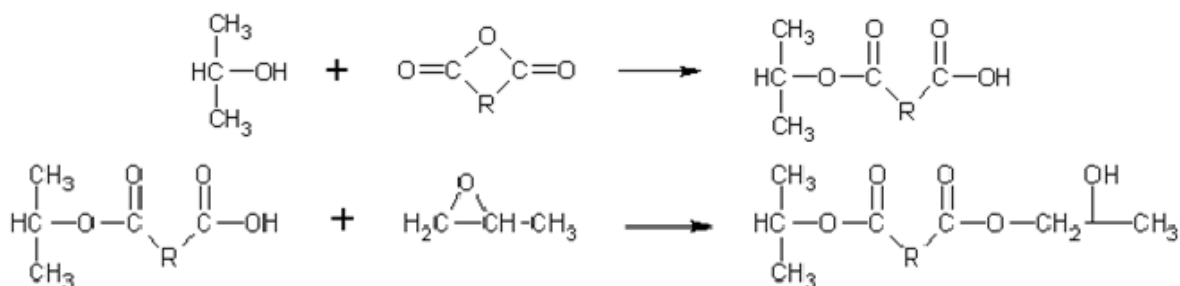
Nejen způsoby vytvrzení, ale i volba tvrdidla může ovlivnit konečné vlastnosti tvrze­né pryskyřice. Epoxidy lze vytvrzovat několika druhy tvrdidel a obecně lze říct, že se jedná o jakékoli sloučeniny, které obsahují volný atom vodíku nebo hydroxylovou skupinu. Dále se může jednat o sloučeniny, které obsahují volné elektrony, anebo mohou tyto elektrony přijímat, jako jsou např. Lewisovy kyseliny nebo báze. Mezi vytvrzovací činidla patří

např. polythioly, polyurethany, imidazoly atd. Nejdůležitějšími tvrdidly jsou polyamidy a anhydridy dikarboxylových kyselin. [1, 2]

### 2.2.1.1 Vytvrzování anhydridy dikarboxylových kyselin

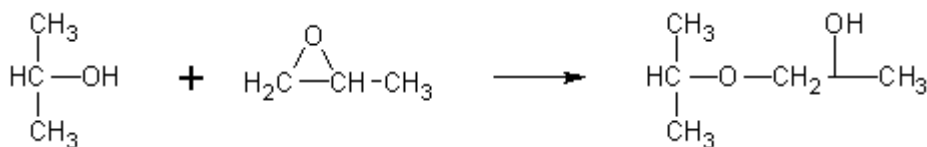
Anhydridy se pro vytvrzování epoxidů využívají v průmyslu nejvíce, a to jak v pevné formě, jako je například anhydrid kyseliny ftalové, hexahydroftalové a maleinové, tak i v kapalné, ze kterých se nejčastěji používá tzv. methyl-Nadic anhydrid a anhydrid kyseliny dodeceny-jantarové.

Samotnou vytvrzovací reakci lze rozdělit do tří hlavních kroků. V prvním kroku dochází k otevření anhydridového kruhu alkoholickým hydroxylem za vzniku monoesteru. V druhém kroku dochází k reakci karboxylové skupiny s epoxidovou skupinou za vzniku diesteru a nové hydroxylové skupiny (obr. 3) [3]:



Obrázek 3.: Schéma vytvrzování epoxidových pryskyřic[3]

Zároveň probíhá i kyselá katalyzovaná polymerace epoxidových skupin, při které dochází ke vzniku etherových vazeb (obr. 4). Tato reakce ale probíhá v menším rozsahu a při použití katalyzátoru dochází k jejímu potlačení. Na rozdíl od polyaminových tvrdidel, je reakční rychlost anhydridů s EP mnohem menší, což vyžaduje, aby reakce probíhala za teploty v rozmezí 150–170 °C po dobu 2–8 hodin. Způsob, jak lze vytvrzování urychlit, je přidání malého množství katalyzátoru (0,5–3 %). Nejčastěji se využívá terciárních aminů, dále pak acetylacetonátu kobaltnatého nebo i benzyldimethylaminu. [2, 3]



Obrázek 4.: Schéma reakce hydroxyly s epoxidovou skupinou[3]

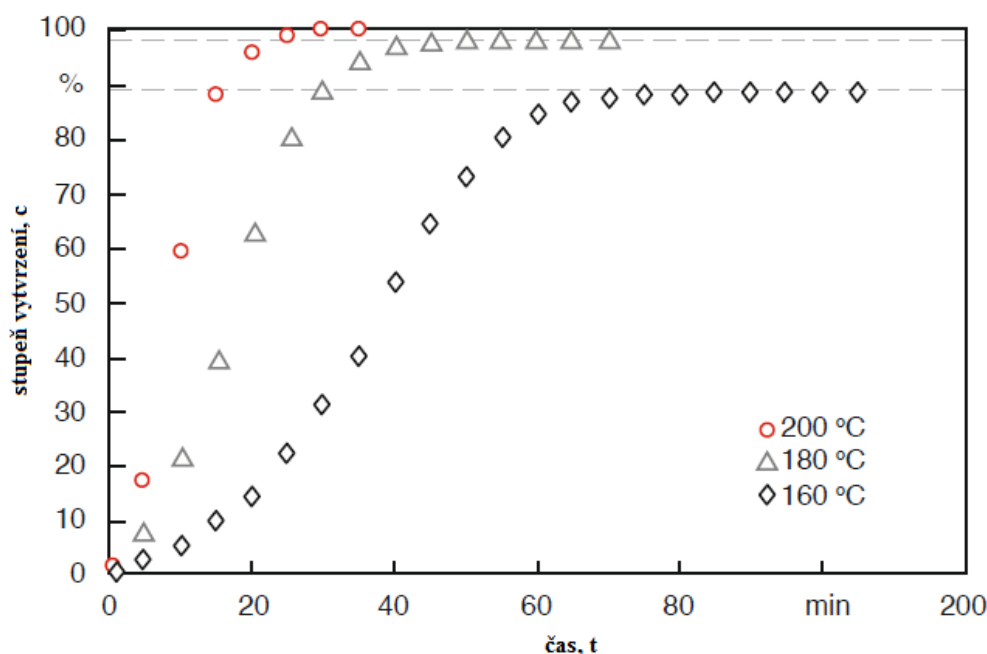
Vytvrzování EP může probíhat jak za pokojové teploty, tak za vyšších teplot, což je nutné u EP s vysokou hodnotou teploty skelného přechodu  $T_g$ . Za pokojové teploty trvá vytvrzování několik dní, což je tolerováno v aplikacích, kde EP slouží jako adheziva velkých dílů (stavby). U automatizovaných výrob, jako je tažení, navíjení, atd., je nutné používat tvrdidlo, urychlovač a katalyzátor vytvrzování. Při vytvrzování EP s vysokou hodnotou  $T_g$  je postup takový, že v prvním kroku výroby nedochází k úplnému vytvrzení, ale pouze ke gelaci. Jedná se

o ztuhnutí ve tvaru, který je stále zpracovatelný. Výhodou je, že EP jsou po gelaci schopny v tomto stavu setrvat i několik měsíců. Poté, co je dosaženo požadovaného tvaru, je EP dotvrzena za teploty vyšší než  $T_g$ . [1]

### 2.2.2 Kinetika vytvrzování epoxidových pryskyřic

Materiálů, které jsou na bázi EP, je velké množství a způsoby jejich zpracování jsou si v základním principu podobné. Přesto je nemožné díky tomuto velkému počtu sestavit jejich obecný kinetický model vytvrzování. Lze tak diskutovat pouze o některých typických vlastnostech a stavech během procesu vytvrzování.

Samotné vytvrzení EP z viskózní kapaliny na sklovitou pevnou látku lze rozdělit na dva odlišné makroskopické děje, a to molekulární gelovatění (gelaci) a vitrifikaci (zeskelnění). Gelace je definovaná jako doba nebo teplota, při které se v pryskyřici vytvářejí z kovalentních vazeb trojrozměrné sítě a dochází ke zvýšení elasticity látky. V tomto stádiu vytvrzování začíná zesítnění pryskyřice omezovat molekulární pohyb, což vede ke zvýšení teploty skelného přechodu  $T_g$  látky. Jakmile se  $T_g$  začne přibližovat teplotě, při které probíhá vytvrzování, začne se jeho rychlost zpomalovat, případně je samotné vytvrzování řízeno difuzí. V tomto okamžiku dosahuje EP bodu vitrifikace. Níže (obr. 5) je znázorněn stupeň vytvrzení jako funkce času a lze z něj vyčíst, jakého stupně vytvrzení dosahuje EP při různých teplotách. [4]

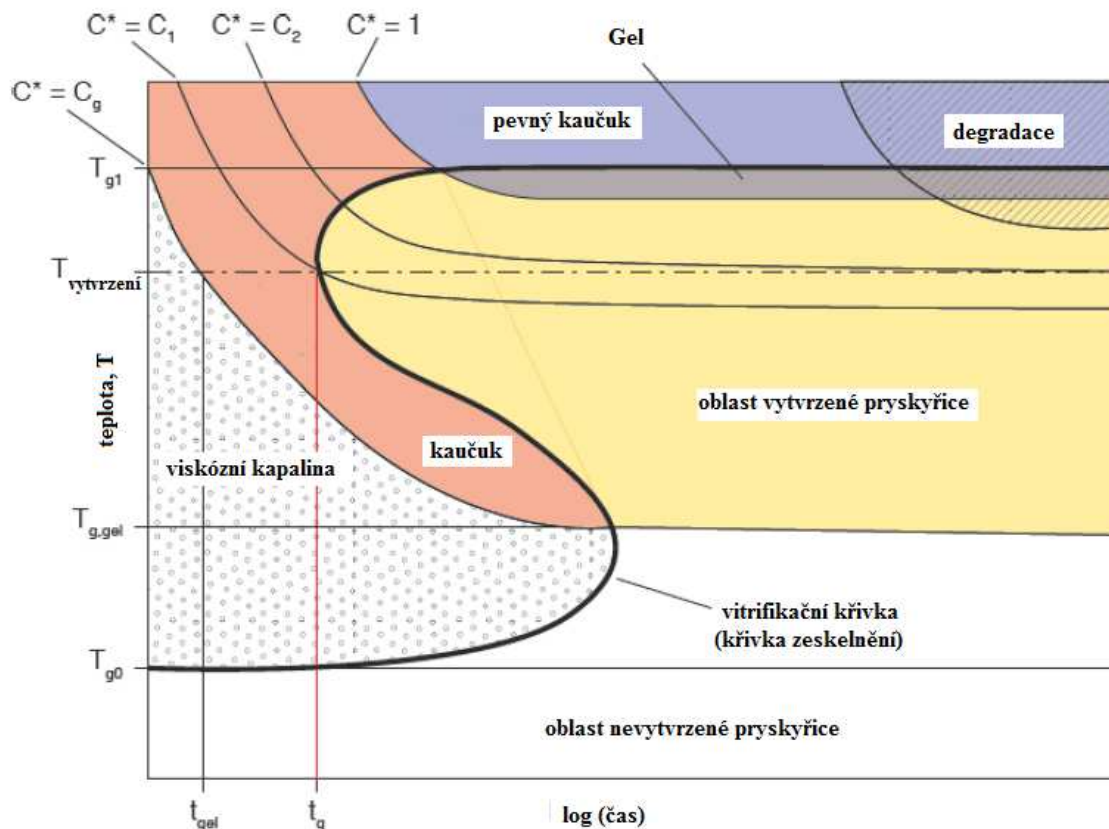


Obrázek 5.: Graf závislosti stupně vytvrzení při různých teplotách na čase [4]

Na obrázku 5 vidíme, že pryskyřice, která je vytvrzována při teplotě 200 °C dosahuje maximálního stupně vytvrzení, jelikož teplota skelného přechodu vytvrzeného epoxidu (190 °C) je menší, než teplota při které vytvrzování probíhalo. Naopak pokud byla pryskyřice vytvrzována při teplotě 160 °C, dosahuje stupeň vytvrzení pouze 87 %, jelikož teplota skelného přechodu byla větší než teplota vytvrzování. Dále je zde vidět, že čím vyšší je

teplota při vytvrzování, tím rychleji reakce probíhá, tzn. že vytvrzovací reakce EP není okamžitá.

Chování a změny vlastností pryskyřice při vytvrzování lze také popsat pomocí TTT diagramu (Time-Temperature-Transformation), který zobrazuje vlastnosti pryskyřice jako funkci času a vytvrzovací teploty (obr. 6). [4]



Obrázek 6.: TTT diagram [4]

Linie a křivky v diagramu představují konstantní stupně vytvrzování. Křivka značena  $C^* = C_g$  představuje bod gelace a křivka  $C^* = 1$  charakterizuje plně vytvrzenou pryskyřici. Obě křivky mají své příslušné teploty skelného přechodu  $T_{g1}$  a  $T_{g,gel}$ , pro plně vytvrzené pryskyřice a pryskyřice ve fázi gelu. Dále je zde znázorněna teplota skelného přechodu nevytvrzené pryskyřice  $T_{g0}$  a křivka ve tvaru S, která se označuje jako vitrificační křivka nebo-li křivka zesklenní.

Na TTT diagramu můžeme sledovat různé stavy probíhajícího procesu. Materiál, který je zpracováván dosáhne bodu gelace v čase  $t = t_{gel}$ , skelného přechodu poté dosahuje v bodě  $t = t_g$ . V tomto okamžiku dosáhl určitého stupně vytvrzení  $C_1$  a teplota skelného přechodu pryskyřice je rovna teplotě, při které probíhá vytvrzování. Dokud se nedosáhne stupně vytvrzení těsně pod  $C_2$ , pokračuje vytvrzování pryskyřice velmi pomalu. Na diagramu můžeme dále sledovat i další oblasti, jako je oblast viskózní kapaliny. Zde se nachází pryskyřice na začátku celého procesu, dokud není dosaženo bodu gelace. [4]

Další kinetický model, jakým lze popsat vytvrzování EP, je založen na měření modulu pružnosti dané látky. Lze říct, že na základě měření tohoto modulu můžeme získat informace o průběhu reakce a také kvantitativní charakteristiku materiálu v různých fázích vytvrzovacího procesu.

Ze změn modulu pružnosti můžeme také určit stupeň konverze  $\beta$ , což je míra chemické transformace epoxidů během vytvrzování. V závislosti stupně konverze na čase můžeme rozlišit dvě situace. V prvním případě stupeň konverze není ovlivněn teplotou a je roven jedné, tzn. že dochází k úplné konverzi. Teplota ovlivňuje pouze rychlost procesu. Ve druhém případě, kdy vytvrzování probíhá při nízkých teplotách, se mění nejen rychlost celé reakce, ale také i výsledný stupeň konverze. Ten se v tomto případě nerovná jedné a dochází k neúplné konverzi. [5]

V případě, kdy je dosaženo úplné konverze (tzn.  $\beta \rightarrow 1$ ), lze popsat závislost stupně konverze na čase, tedy rychlost konverze následující kinetickou rovnicí

$$\frac{d\beta}{dt} = K(1 - \beta)(1 + c_0\beta)$$

kde konstanta  $K$  vyjadřuje počáteční reakční rychlost. Její závislost na teplotě lze popsat standardní Arrheniovou rovnicí. Konstanta  $c_0$  charakterizuje vlastní zrychlení (self-acceleration). Tato konstanta naopak není závislá na teplotě. Ovlivňuje ji složení reakční směsi, a to zejména chemická struktura a koncentrace vytvrzovacího činidla a koncentrace katalyzátoru. [5]

Kinetickou rovnicí lze popsat i neúplnou konverzi. V tomto případě má rovnice tento tvar:

$$\frac{d\beta}{dt} = K(1 - \beta)(1 - \zeta\beta)$$

Zde konstanta  $K$  vyjadřuje klesající reakční rychlost v konečné fázi procesu a omezuje stupeň konverze. Na rozdíl od konstanty  $c_0$ , je konstanta  $\zeta$  závislá na teplotě.

Nejčastěji se ale setkáváme s tím, že vytvrzování epoxidů je doprovázeno jak vlastním zrychlením, tak i zpomalením reakce v závěrečné fázi celého procesu. Kinetickou rovnicí lze tedy zapsat ve tvaru:

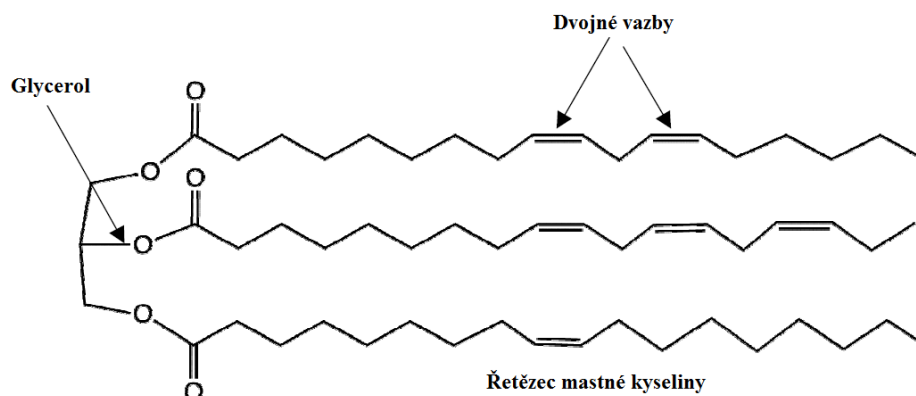
$$\frac{d\beta}{dt} = K(1 - \beta)(1 + c_0\beta)(1 - \zeta\beta)$$

Konstanty zde mají stejný význam jako v předešlých případech. Jejich hodnoty se ale liší v závislosti na složení reakční směsi. [5]

Ke sledování kinetiky vytvrzovacích reakcí a jejich hodnocení využíváme i několik dalších metod. Patří mezi ně viskozimetrie, DSC (diferenciální snímací kalorimetrie), dielektrické analýzy, DMA (dynamická mechanická analýza), FTIR (infračervená spektroskopie) a fluorescenční reakce.

## 2.3 Rostlinné oleje

Rostlinné oleje jsou po chemické stránce triacylderiváty glycerolu (obr. 7), tedy estery glycerolu a tří vyšších monokarboxylových kyselin, tzv. mastných kyselin. Tyto mastné kyseliny mají zpravidla nerozvětvené řetězce se sudým počtem uhlíků, nejčastěji 12–20. Příklady běžně se vyskytujících mastných kyselin jsou uvedeny v tabulce 1. [6]



Obrázek 7.: Molekula triacylglycerolu [7]

Tabulka 1.: Výčet a struktura některých běžných mastných kyselin [6]

	Název	Počet atomů uhlíku	Struktura kyseliny
Nasyčené	laurová	12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
	myristová	14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
	palmitová	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
	stearová	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
	arachidová	20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Nenasycené	palmitolejová	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
	olejová	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
	ricinolejová	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
	linolová	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
	arachidonová	20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

### 2.3.1 Druhy rostlinných olejů

Z tabulky 1 lze vyčíst, že jednotlivé mastné kyseliny, které se vyskytují v rostlinných olejích, dělíme dle přítomnosti dvojných vazeb na nasycené (bez dvojných vazeb) a nenasycené (s dvojnou vazbou). Podle tohoto kritéria se zpravidla dělí i jednotlivé rostlinné oleje. Poměr obsažených kyselin v oleji určuje, je-li nasycený, mononenasycený nebo polynenasycený.

#### 2.3.1.1 Nasycené rostlinné oleje

Oleje z této skupiny jsou díky nepřítomnosti dvojných vazeb, které snižují teplotu tání, při pokojové teplotě polotuhé nebo tuhé. Proto se někdy označují jako tuky. Obsahují více než

45 % nenasycených mastných kyselin (MK), zbytek tvoří hlavně mononenasyčené MK (mastné kyseliny s jednou dvojnou vazbou), polynenasycené MK (více než jedna dvojná vazba) nejsou téměř obsaženy. Do této skupiny patří např. palmojadrový olej, kokosový tuk aj., které nacházejí uplatnění zejména v potravinářském a kosmetickém průmyslu. Dále do této skupiny řadíme i palmový olej, který je nejvíce produkovaným olejem na světě (cca 58 mil. tun v roce 2014). [8, 9]

### **2.3.1.2 Mononenasyčené rostlinné oleje**

V těchto olejích jsou nejvíce zastoupeny mononenasyčené MK, zejména kyselina olejová. Dále obsahují malý podíl nenasycených MK a nepatrné množství polynenasycených MK. Řadíme sem např. olej olivový a řepkový, který se nevyužívá pouze v potravinářském průmyslu, ale používá se také jako mazadlo, do barev, laků, motorových olejů atd. [8]

### **2.3.1.3 Polynenasycené rostlinné oleje**

V této skupině jsou oleje, u kterých převažují polynenasycené MK a dále jsou přítomny i mononenasyčené MK. Zastoupeno je i stopové množství nasycených MK. Patří sem např. olej lněný, konopný, slunečnicový a sójový, který je v žebříčku nejvíce produkovaných olejů na světě druhý (cca 44 mil. tun v roce 2014) a používá se k výrobě barev, laků a průmyslových pryskyřic. [8, 9]

Rostlinné oleje jsou obnovitelným zdrojem, který je nyní často zmiňován ve výzkumných pracích jako základ různých polymerů, kompozitů za účelem náhrady ropy a látek na ropné bázi při jejich výrobě. Na molekulách rostlinných olejů jsou přítomna aktivní místa, jako jsou esterové skupiny nebo dvojně vazby, která mohou být různě modifikována. Lze toho využít při výrobě různých produktů, například epoxidových pryskyřic a to epoxidizací příslušného rostlinného oleje. K tomu se nejvíce využívá již výše zmíněný sójový olej, jehož epoxidizovaná verze je známá pod mnoha komerčními produkty, například v této práci využitým produktem Drapex. [10]

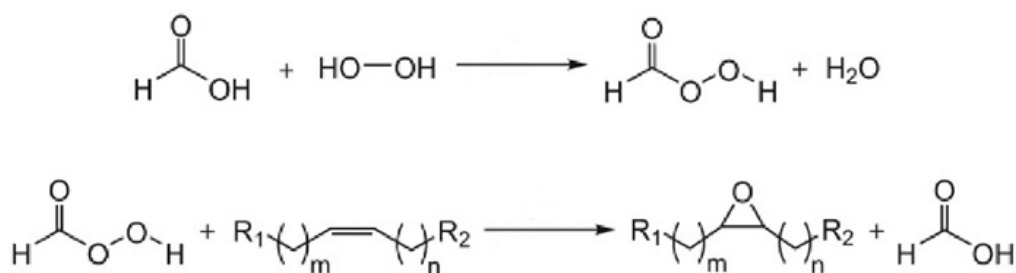
## **2.3.2 Epoxidizace**

Epoxidizované rostlinné oleje (EVO) jsou vyráběny epoxidací, tedy začleněním kyslíku do dvojně vazby, která může probíhat několika způsoby. Mezi ty nejčastější a nejznámější patří:

- epoxidace peroxokyselinou, např. kyselina peroctová nebo peroxobenzoová, v přítomnosti kyselého katalyzátoru, tzv. epoxidace in-situ.
- epoxidace anorganickými a organickými peroxidy s použitím přechodného kovového katalyzátoru.
- epoxidace pomocí halogenhydridů.
- epoxidace molekulárním kyslíkem.

Nejpoužívanější způsob z výše uvedených je epoxidace peroxokyselinou, jenž je nákladově nejefektivnější. Pro tuto epoxidaci se nejčastěji používají alifatické kyseliny, jako je např. kyselina mravenčí, octová, trifluoroctová aj. a kyseliny aromatické, např. benzoová a methachlorbenzoová. [10, 11]

Epoxidace rostlinného oleje probíhá ve dvou krocích (obr. 8). V prvním kroku dochází k reakci peroxidu a příslušné karboxylové kyseliny, která zde zároveň vystupuje jako kyselý katalyzátor a vzniká peroxokyselina. Pro průmyslovou výrobu se nejčastěji používá kyselina mravenčí nebo octová a to pro svou dostupnost a relativně nízkou cenu. V laboratorním měřítku se pro epoxidaci oleje používají již průmyslově vyrobené peroxokyseliny. V druhém kroku pak tato peroxokyselina reaguje s dvojnými vazbami nenasyceného rostlinného oleje a vzniká epoxidová skupina. Zároveň dochází i k regeneraci použité karboxylové kyseliny. Ta opět reaguje s peroxidem vodíku, díky čemu se může na začátku celého výrobního procesu použít nízké molární množství této kyseliny. Celý proces probíhá při teplotě do 70 °C, jelikož vzniklé peroxokyseliny se snadno rozkládají a může docházet i k otvírání vzniklých epoxidových kruhů. Dále by se zvýšil i rozklad peroxidu vodíku, který se díky své nestabilitě musí do reakční směsi přidávat v nadbytku, a to o 20–50 % více v poměru s dvojnými vazbami. [12, 13]



Obrázek 8.: Schéma epoxidace rostlinného oleje pomocí peroxokyseliny[12]



### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část byla zaměřena na ověření poznatků, které byly uváděny v odborné literatuře a snahu nahradit určité použité materiály za komerčně dostupné a levnější. Následně byly tyto varianty otestovány a porovnány jejich vlastnosti.

#### 3.1 Použité materiály

- komerční epoxidizovaný sojový olej - ESO Drapex 39 (Perstorpoxo AB)
- methyl-nadic anhydrid, anhydrid kyseliny maleinové (Sigma Aldrich)
- propandiol (Sigma Aldrich)
- 1-methylimidazol (katalyzátor) (Sigma Aldrich)
- vytvrzovací systém firmy GRM Systems s.r.o.: LG 115, VE 95, SG 2

#### 3.2 Epoxidový ekvivalent (EEW) epoxidu

Experimentální část této práce se opírala o poznatky z odborného článku, který řešil použití pryskyřic na bázi epoxidizovaných rostlinných olejů jako matrice pro kompozitní materiály [14]. Tyto pryskyřice byly vytvrzovány anhydridy dikarboxylových kyselin. V článku byla receptura složena z methyl-Nadic anhydridu (MNA), spouštěčem síťování byl propandiol (PDO) a katalyzátorem 1-methylimidazol (1MI). Jako epoxidizovaný rostlinný olej byl zde použit komerčně dostupný sójový epoxidizovaný olej, jehož  $EEW = 238 \text{ g}\cdot\text{ekv}^{-1}$ .

Složení této receptury i uvedené poměry byly při experimentu kompletně dodrženy, jen namísto epoxidizovaného sójového olej byl použit Drapex 39(ESO). Bohužel v technickém listu jeho EEW nebyl uveden.

EEW (epoxide equivalent weight) je definovaný jako hmotnost pryskyřice v gramech obsahující 1 mol epoxidových skupin. Tento EEW je potřebný pro výpočet odpovídajícího množství tvrdidla, které je potřebné ke kompletnímu vytvrzení pryskyřice. Analogicky je u tvrdidel na bázi anhydridů dikarboxylových kyselin definován anhydridový ekvivalent AEW (anhydride equivalent weight).

Vzhledem k uvedenému EEW v článku byla sestavena řada různých EEW pro Drapex 39. Dle poměrů, které jsou uvedeny v tabulce 2, byly vypočteny navážky jednotlivých látek pro směsi obsahující Drapex 39 o EEW 130, 150, 170, 240 a 310  $\text{g}\cdot\text{ekv}^{-1}$ . Vzorky byly poté vytvrzovány při 110 °C po dobu 3 hodin a po vytvrzení byl odhadem určen ten nejpravděpodobnější EEW v závislosti na tom, jak byl konkrétní vzorek po vytvrzení mechanicky odolný.

Tabulka 2.: Hmotnostní poměry a procenta jednotlivých látek

ESO : MNA	PDO	1MI
10 : 9	1 % z celkové hm. ESO : MNA	2 % z celkové hm. ESO : MNA

### 3.3 Náhrada methyl-Nadic anhydridu

Jedním z cílů bylo nahradit methyl-Nadic anhydrid komerčně dostupnějším tvrdidlem. Za ten byl zvolen anhydrid kyseliny maleinové (MA). Vzorky byly připraveny jak za přítomnosti katalyzátoru, tak i bez něj (obr. 9). Vytvrzovány byly opět při teplotě 110 °C po dobu 3 hodin. Jeden vzorek s katalyzátorem byl vytvrzen při laboratorní teplotě.

Jako další alternativa byl zvolen vytvrzovací systém, který byl dodán firmou GRM s.r.o. Jednalo se o tvrdidlo VE 95, které bylo na bázi anhydridu kyseliny methyltetrahydroftalové a akcelerátoru SG 2 obsahující bezyldimethylamin. Tyto vzorky obsahující tvrdidlo VE 95 a akcelerátor SG 2 byly vytvrzovány při teplotě 120 °C po dobu 12 hodin.

Složení jednotlivých zkušebních vzorků bylo určeno opět dle poměrů uvedených v tabulce 2. Pouze u směsi obsahující VE 95 a SG 2 nebyl přidán PDO a IMI.



Obrázek 9.:Vzorky s obsahem maleinanhydridu (vlevo s katalyzátorem, vpravo bez katalyzátoru)

### 3.4 Výroba testovacích tělísek

S ohledem na plánované testovací metody (tahová, ohybová, rázová zkouška, TGA a DMA) byly vytvořeny testovací tělíška ve tvaru trámečku a dogbone (obr. 10). K testování byly připraveny tři série.

První série byla připravena na základě odborného článku a jejími hlavními složkami byl methyl-Nadic anhydrid a Drapex 39. Testovací tělíška byla připravena pro Drapex 39 o EEW 130, 170 a 310 g·ekv<sup>-1</sup>.

Druhá série byla připravena za použití komerčního tvrdidla VE 95 a Drapexu 39. I zde byly vytvořeny tři řady a to pro Drapex 39 o EEW 130, 185 a 201 g·ekv<sup>-1</sup>.

Pro srovnání s druhou sérií byly také připraveny vzorky z komerčního vytvrzovacího systému firmy GRM Systems s.r.o.

Série s maleinanhydridem nebyla připravena, protože zkušební vzorky nebyly dostatečně mechanicky odolné a také proto, že dodaný maleinanhydrid nebyl čistý, což značně komplikovalo přípravu vzorků.

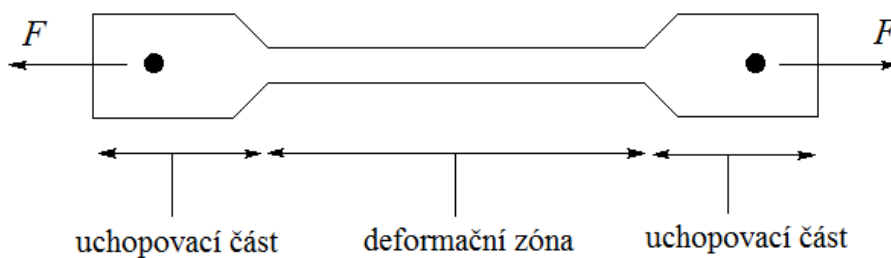


Obrázek 10.: Snímek testovacích trámečků a dogbonů

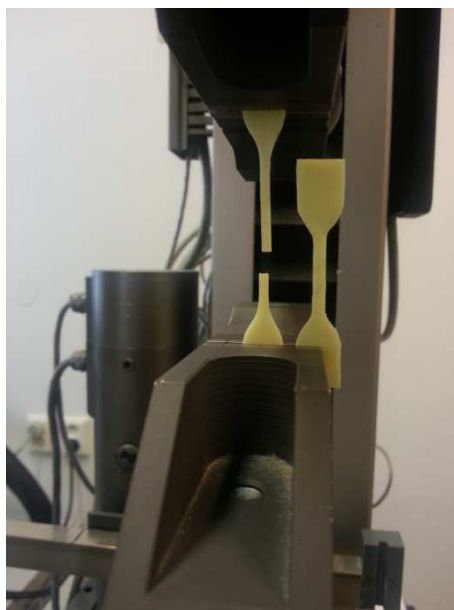
### 3.5 Použité testovací metody

#### 3.5.1 Tahová zkouška

Jedná se o metodu, při které je testovací těleso, které má tvar oboustranné lopatky, tzv. dogbone (obr. 11), uchyceno do čelistí zkušebního stroje a pomocí tohoto zařízení je na něj vyvíjeno napětí v tahu až do jeho deformace nebo přetržení (obr. 12). Podle typu testovaného materiálu je vždy nutné upravit rozměry testovaného tělesa. Výstupem této zkoušky je tahová křivka, která zobrazuje závislost působícího napětí na relativní deformaci. Lze tak určit modul pružnosti v tahu, maximální tahové napětí - pevnost a maximální prodloužení - tažnost. [1, 15]



Obrázek 11.: Tvar a popis testovacího tělesa [15]



Obrázek 12.: Snímek tělíška před a po tahové zkoušce

Zkouška v tahu byla provedena na Univerzálním zkušebním zařízení ZWIG Z 010. Testovány byly vzorky první i druhé série.

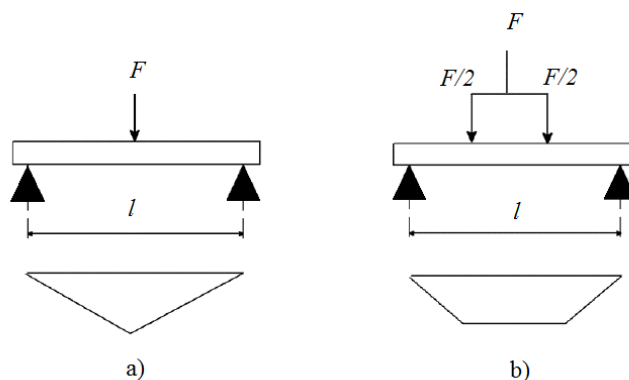
Podmínky, za kterých byly vzorky testovány:

- rozměry tělíška: krček ( $20,0 \times 3,0 \times 1,3$ ) mm, celková délka vzorku 60 mm
- počáteční vzdálenost čelistí: 35 mm
- rychlost deformace: 1 mm/min

### 3.5.2 Ohybová zkouška

Tato metoda je založena na měření odolnosti zkušebního tělesa při namáhání v ohybu, tedy měření síly působící na těleso a míry následné deformace. U měření rozlišujeme uspořádání do tříbodového nebo čtyřbodového systému (obr. 13). Samotné měření v případě trojbodové konfigurace probíhá tak, že se testovací těleso ve tvaru obdelníku umístí mezi dvě spodní podpěry a uprostřed mezi nimi se na těleso pomocí trnu působí vnější silou, která je kolmá na rovinu tělesa. Dle normy ASTM D790 je nutné dodržet určitý poměr mezi vzdáleností podpěr a výškou testovaného tělesa, aby bylo během testování v tělesu dodrženo určité napětí. Při ohybu je toto napětí rozloženo tak, že v horních vrstvách je tlakové a směrem k neutrální ose se zmenšuje a přes nulové napětí se mění v dolní vrstvě na tahové.

Ohybovou zkouškou můžeme určit i modul pružnosti  $E_F$  a to u materiálů, u kterých to není možné přesně určit z tlakových nebo tahových zkoušek. Zvláště pak u polymerních materiálů s nepatrnou tažností. [1, 15]

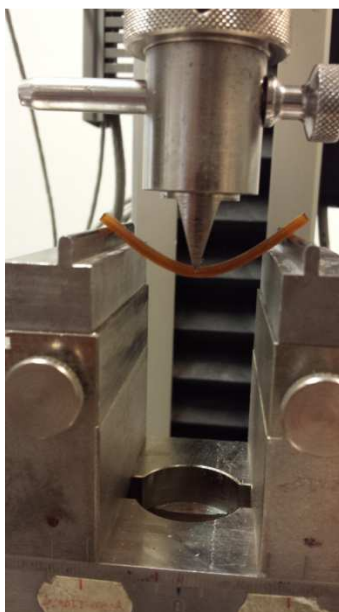


Obrázek 13.: Schéma ohybové zkoušky pomocí třibodového a) a čtyřbodového b) systému[15]

Zkouška v ohybu byla provedena na Univerzálním zkušebním zařízení ZWIG Z 010 (obr. 14). Testovány byly pouze vzorky první série.

Podmínky, za kterých byly vzorky testovány:

- třibodový systém
- rozměry tělíska:  $(60,0 \times 4,0 \times 3,0)$  mm
- vzdálenost podpěr: 48 mm
- rychlost deformace: 1 mm/min



Obrázek 14.: Snímek tělíska při ohybové zkoušce

### 3.5.3 Rázová houževnatost

Odolnost materiálu proti rázovému namáhání je sledována testem, při kterém je určována jeho rázová houževnatost. Na začátku měření je těleso upevněno do držáku. Poté na něj testovací kyvadlové zařízení ve tvaru kladiva působí s definovanou energií a rychlostí. Principem testu je měření energie, která je potřebná k porušení tělesa.

Nejčastěji používanými metodami měření jsou metody Charpy a Izod. Tyto metody se liší hlavně v způsobu, jakým je testované těleso upevněno a přeráženo. U metody Charpy je těleso umístěno vodorovně na dvou podpěrách. Metoda Izod se odlišuje tím, že testované

těleso je upnuto svisle a pouze na jedné straně. Nevýhodou je ale to, že část energie se spotřebuje na odmrštění tělesa při jeho přeražení, což se poté projeví tak, že naměřené hodnoty jsou nižší. [1, 15]

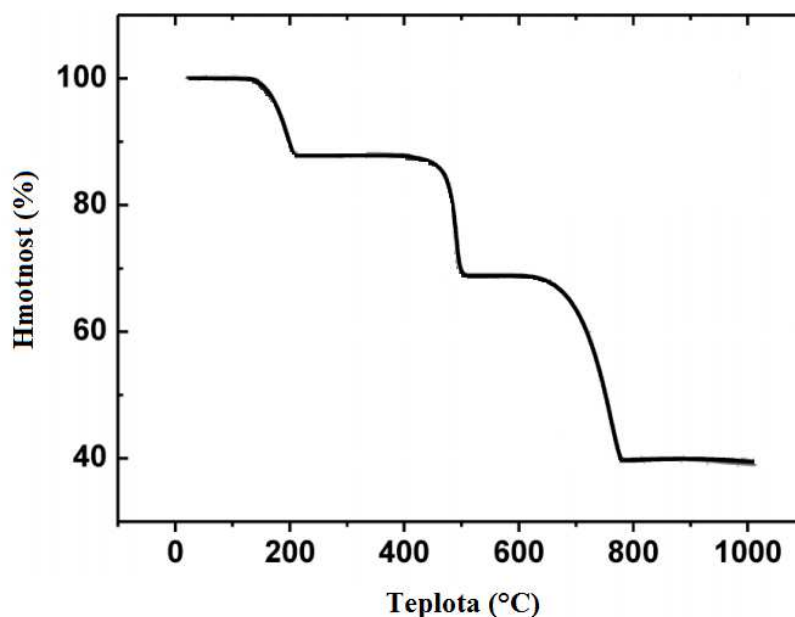
Vzorky první série byly testovány metodou Charpy na kyvadlovém kladivu Zwick a to za těchto podmínek:

- rozměry tělíška: (60,0 × 4,0 × 3,0) mm
- energie kladiva: 2,7 J

### 3.5.4 Termogravimetrická analýza (TGA)

TGA nebo také termogravimetrie je jednou z nejjednodušších metod termické analýzy. Principem je pozorování vzorku o velmi malé hmotnosti (miligramy až gramy), který je vystaven velkému tepelnému namáhání. Tyto teploty mohou dosahovat hodnot 1000–1600 °C dle typu přístroje. Testovaný vzorek je umístěn na citlivých mikrováhách, tzv. termováhy a během testu je pozorována změna jeho hmotnosti, která je v průběhu měření zaznamenávána v termogravimetrické křivce (obr. 15). Celý tento proces se odehrává v oxidačním (vzduch) nebo inertním prostředí (dusík, argon).

Pomocí TGA tedy můžeme stanovit tepelnou nebo tepelně-oxidační stabilitu vzorku. Analýzou kroků degradace vzorku pak lze určit jeho složení, obsah vlhkosti, organické a anorganické hmoty. [16]



Obrázek 15.: Příklad termogravimetrické křivky (TG-křivky) [17]

Vzorky první a druhé série byly testovány na termogravimetrickém analyzátoru TGA\_Q500 TA a to za těchto podmínek:

- teplota na 40 °C
- ohřev na 550 °C rychlostí 10 °C/min

### 3.5.5 Dynamická mechanická analýza (DMA)

DMA je jednou z nejkomplicovanějších metod termické analýzy, která testuje viskoelastické vlastnosti materiálu. Při měření je vzorek namáhán jak tepelně (−120 až +600 °C), tak mechanicky a to ve formě vibrací o frekvenci, která se pohybuje v rozmezí od  $10^{-3}$  do  $10^3$  Hz a amplitudě způsobující relativně malou deformaci materiálu. Různé nástavce pro DMA umožňují měření vzorku v torzi, smyk v sendvičovém uspořádání, namáhání v tahu atd. Touto metodou stanovujeme dynamický modul pružnosti s jeho složkami (ztrátový a elastický modul) a z jejich závislosti na teplotě můžeme stanovit teplotu skelného přechod. [18]

Vzorky první a druhé série byly testovány na přístroji Dynamic Mechanical Analyser DMA 2980 za těchto podmínek:

- teplota na 40 °C
- ohřev na 150 °C rychlostí 5 °C/min

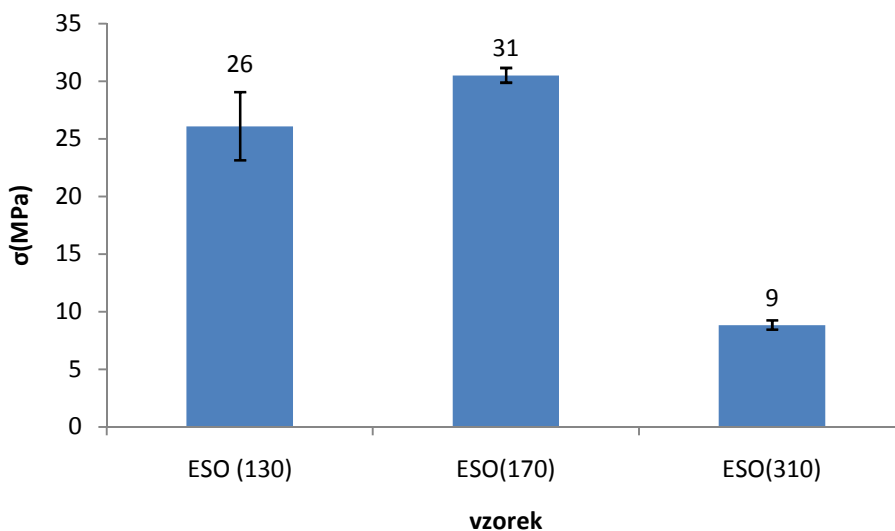
## 4 VÝSLEDKY

### 4.1 První série

#### 4.1.1 Výsledky tahové zkoušky

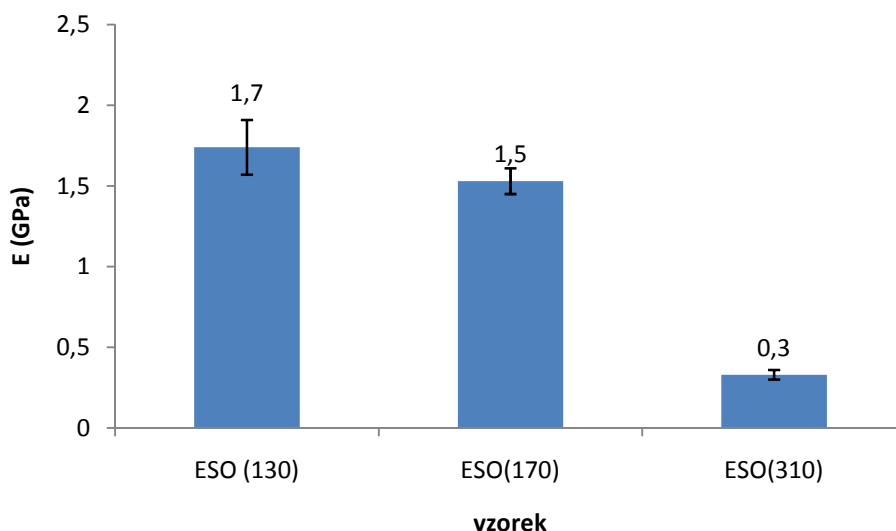
V grafech (obr. 16, 17, 18), které obsahují výsledky zkoušky v tahu, lze vidět, jakým způsobem byly ovlivněny vlastnosti jednotlivých vzorků a to v závislosti na míře jejich zesítnění.

Jak již bylo uvedeno v experimentální části, u Drapexu 39 se hledal takový EEW, pro který při stechiometrickém poměru 1:1 budou mechanické vlastnosti nejlepší. Ukázalo se, že nejbližší této podmínce byl vzorek č.2 ESO 170, jehož modul pružnosti byl největší a celkově se jeho vlastnosti projevily jako nejlepší. Jednalo se tedy o vzorek, u něhož lze předpokládat, že míra zesítnění byla optimální. Naproti tomu vzorek č.1 ESO 130, který obsahoval nadbytek MNA, byl sice velmi tvrdý, ale také křehký a jeho tažnost byla minimální. Podle modulu pružnosti, který byl pro ESO 130 vyšší než pro ESO 170, lze pro ESO 130 předpokládat vyšší stupeň zesítnění. Je známo, že příliš velké zesítnění způsobuje sice vysoký modul pružnosti ale také křehkost materiálu, nízkou tažnost a díky vnitřnímu pnutí a defektům také sníženou pevnost. Opačně tomu bylo u vzorku č.3 ESO 310, který obsahoval nadbytek Drapexu 39. Jeho míra zesítnění tedy byla nízká, což způsobilo, že vzorek byl měkký, houževnatý, jeho tažnost byla velmi vysoká a pevnost nízká. Výstupy z měření jsou uvedeny v příloze (obr. 25, 26, 27).

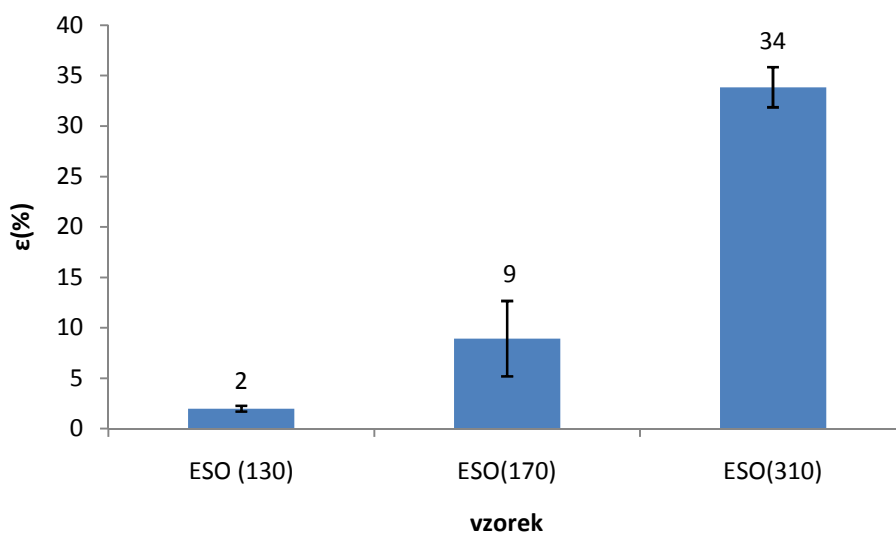


Obrázek 16.: Graf zobrazující hodnoty pevnosti v tahu pro vzorky první série





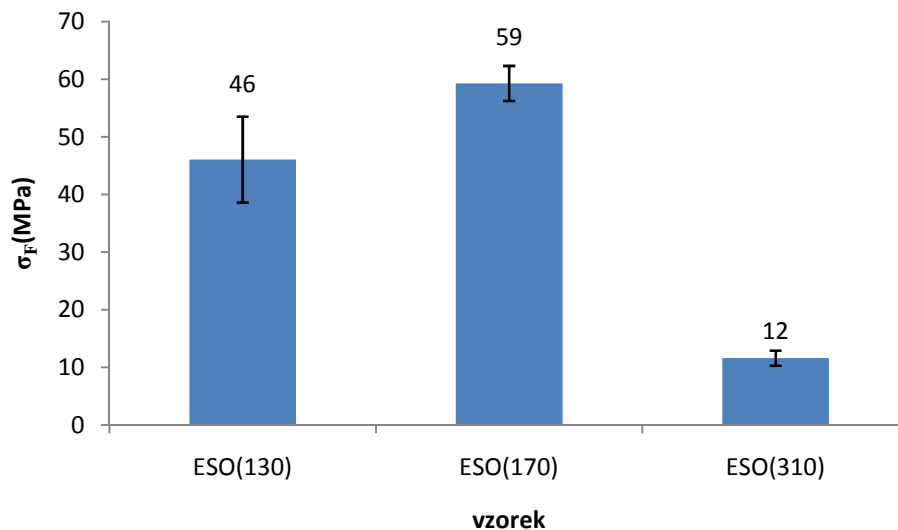
Obrázek 17.: Graf zobrazující hodnoty modulu pružnosti pro vzorky první série



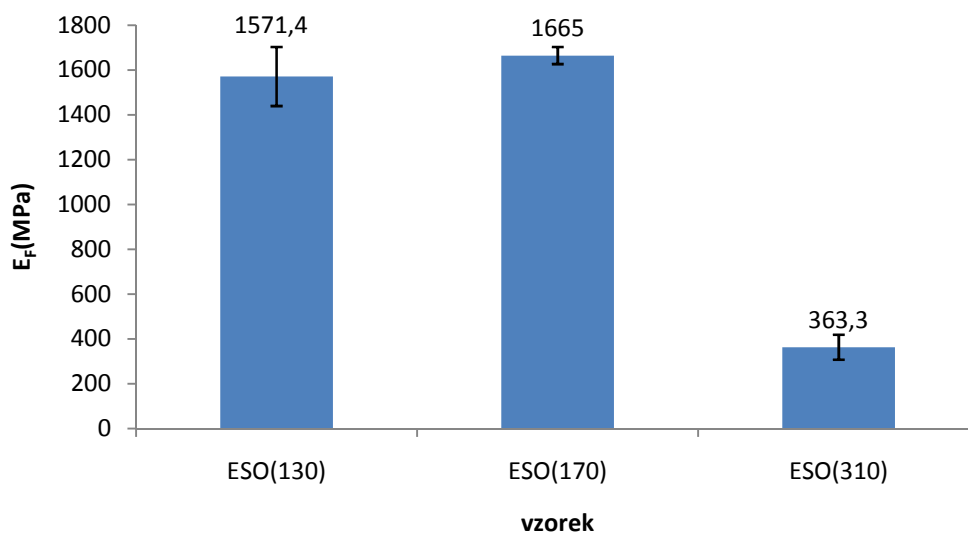
Obrázek 18.: Graf zobrazující hodnoty tažnosti pro vzorky první série

#### 4.1.2 Výsledky ohybové zkoušky

Ohybová zkouška byla provedena pomocí trojbodového systému a u vzorků první série potvrdila vlastnosti, které byly stanoveny zkouškou v tahu. Modul pružnosti v ohybu měly opět největší vzorky č.1 ESO 130 a č.2 ESO 170. Vzorek č.3 ESO 310, který byl ze série nejměkčí a nejvíce houževnatý, měl modul pružnosti nejmenší. Z hlediska pevnosti v ohybu vykazovaly vzorky stejný trend jako u pevnosti v tahu. Výstupy z měření jsou uvedeny v příloze (obr. 28, 29, 30).



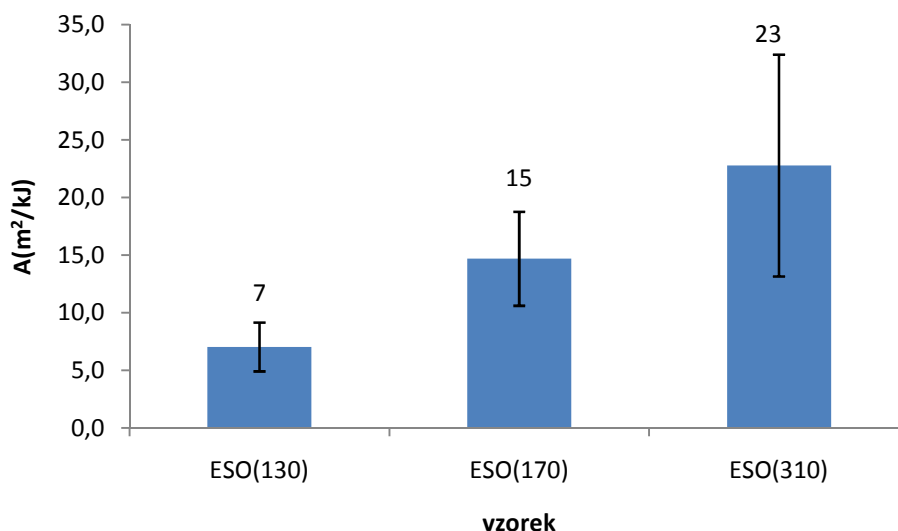
Obrázek 19.: Graf zobrazující hodnoty pevnosti v ohybu pro vzorky první série



Obrázek 20.: Graf zobrazující hodnoty modulu pružnosti v ohybu pro vzorky první série

#### 4.1.3 Výsledky rázové zkoušky

Vlastnosti, které vzorky první série vykazovaly při tahové zkoušce, se stejným způsobem projevily i při rázové zkoušce. Vzorek č.1 ESO 130 měl hodnotu rázové houževnatosti díky své křehkosti nejmenší a vzorek č.3 ESO 310, který byl velmi houževnatý, měl tuto hodnotu největší.



Obrázek 21.: Graf zobrazující hodnoty rázové houževnatost pro vzorky první série

#### 4.1.4 Výsledky TGA

Pomocí TGA byla stanovena teplotní odolnost jednotlivých vzorků (obr. 31). Vzorek č.3 ESO 310, jehož mechanické vlastnosti byly nevyhovující, protože byl velmi měkký a houževnatý, byl z hlediska termálního rozkladu nejodolnější. Na rozdíl od něj vzorek č.1 ESO 130, který byl velmi tvrdý a mechanicky relativně dobře odolný, byl tepelně nejméně stabilní. Na obrázku 31 lze vidět, že již při asi 250 °C dochází k prvnímu velkému hmotnostnímu úbytku. Na základě toho byla provedena ještě další měření TGA a to jednotlivých komponent, které byly obsaženy v jednotlivých vzorcích (obr. 32). Toto měření ukázalo, že samotný epoxidizovaný olej Drapex 39 degraduje při cca 370 °C a MNA vykazuje na TGA významný pokles při cca 180 °C. Lze tedy předpokládat, že první hmotnostní úbytek, který byl zaznamenán při měření vzorků první série, byl způsoben uvolňováním určitých nízkomolekulárních meziproductů, které vznikly během vytvrzování, ale nebyly vázány do sítě. Těchto produktů obsahoval dle TGA nejvíce právě vzorek č.1 ESO 130, u kterého byl největší poměr MNA ku Drapexu. K největšímu tepelnému rozkladu vzorků poté docházelo při cca 370 °C. Výstupy jednotlivých měření jsou uvedeny v příloze.

#### 4.1.5 Výsledky DMA

Teplota skelného přechodu, kterou lze pomocí DMA určit, je ovlivňována tím, jak je daný materiál zesítěný a jak dokonalá vzniká struktura sítě. Z naměřených výsledků, které jsou uvedeny v tabulce 3, vyplývá, že u vzorku č.3 ESO 310, jehož míra zesítění je nízká, se změny měřených veličin při měření se vzrůstající teplotou projeví dříve, tedy při nižších teplotách, než u vzorku č.1 a 2, jejichž stupeň zesítění je vyšší. Vysokou míru zesítění u vzorku č.1 a 2 potvrzuje i vyšší naměřený elastický modul pružnosti. Z DMA byly také vyhodnoceny teploty skelného přechodu DMA  $T_g$ . Teplota skelného přechodu z elastického modulu (storage modulu) nemohla být odečtena, protože pro odečtení inflexního bodu esovitého průběhu křivky nebyl k dispozici dostatečně velký interval v nízkých teplotách. Jednotlivé výstupy z měření (obr. 33, 34, 35) a souhrnný graf (obr. 36) jsou uvedeny

v příloze. Přestože vzorek č.1 vykazuje nejvyšší elastický modul, což je v souladu s výsledky tahové zkoušky, je vidět, že jeho hodnota klesá s teplotou strměji a vykazuje tak i nižší teplotu skelného přechodu. To může být způsobeno právě přítomností nízkomolekulárních složek, které potvrdilo TGA a které svojí přítomností snižují teplotu skelného přechodu.

Tabulka 3.: *Hodnoty teplot skelného přechodu vzorků první série*

Vyhodnocení	Teplota skelného přechodu [°C]		
	ESO 130	ESO 170	ESO 310
Storage modulus	-	-	-
Loss modulus	54,66	62,11	-
Tan $\delta$	72,63	88,76	56,27

## 4.2 Druhá série

Vzhledem k tomu, že vzorky druhé série, která byla připravena z Drapexu 39 a komerčního tvrdidla VE 95 vykazovaly velmi špatné vlastnosti a byly příliš měkké, byla provedena pouze tahová zkouška a TGA.

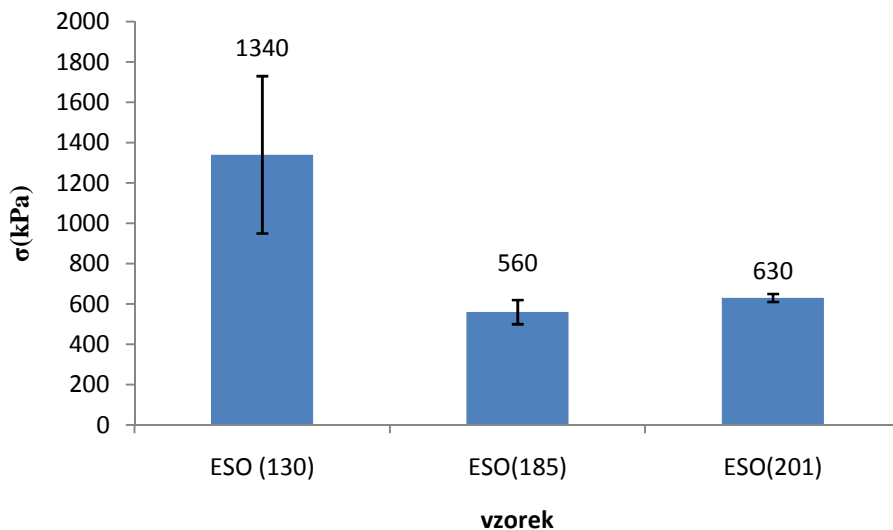
### 4.2.1 Výsledky tahové zkoušky

V naměřených hodnotách (tab. 4) lze pozorovat obrovský rozdíl mezi vzorkem, který byl připraven komerčním vytvrzovacím systémem a vzorky, u kterých byl komerční epoxid nahrazen Drapexem 39. Rozdíl těchto vlastností se projevil jak v pevnosti, modulu pružnosti tak i tažnosti. Srovnávat lze tedy jen vzorky č.2 ESO 130, č.3 ESO 185 a č.4 ESO 201.

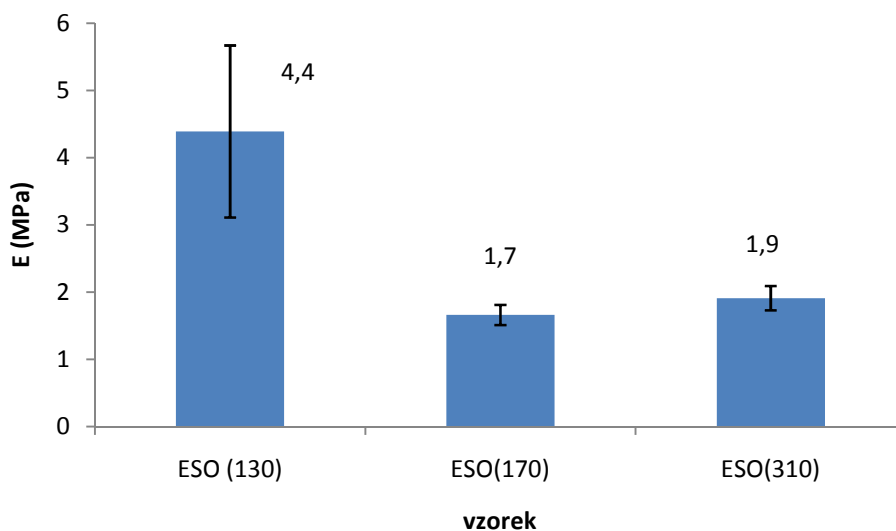
Tabulka 4.: *Tabulka naměřených hodnot při tahové zkoušce vzorků druhé série*

vzorek	E (GPa)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)
LG 115	3,0	83	4
vzorek	E (MPa)	$\sigma$ (kPa)	$\epsilon$ (%)
ESO 130	4,4	1340	64
ESO 185	1,7	560	36
ESO 201	1,9	630	36

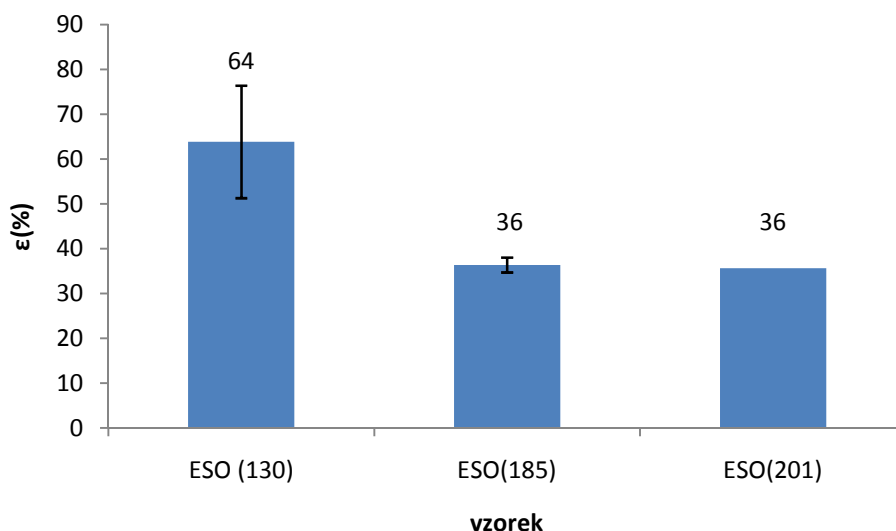
U vzorků s obsahem ESO lze vidět, že výsledné vlastnosti vykazují jak velmi malý modul pružnosti, tak nízkou pevnost a poměrně vysokou tažnost. Trend ve vývoji mechanických vlastností je obdobný jako u předchozí série, jen interval použitých míscích poměrů byl zvolen zřejmě zbytečně široký a bylo by také potřeba vyzkoušet větší množství anhydridového tvrdidla v použité směsi (číslně s hodnotami pro nižší EEW než 130). Výstupy z měření jsou uvedeny v příloze (obr. 37, 38, 39, 40).



Obrázek 22.: Graf zobrazující hodnoty pevnosti pro vzorku druhé série



Obrázek 23.: Graf zobrazující hodnoty modulu pružnosti vzorků druhé série



Obrázek 24.: Graf zobrazující hodnoty tažnosti pro vzorky druhé série

#### 4.2.2 Výsledky TGA

Měření teplotní odolnosti pomocí TGA u druhé série vzorků mělo srovnatelné výsledky s první sérií vzorků. Největší tepelnou odolnost měl opět nejměkčí vzorek ze série, tedy vzorek č.4 ESO 201 a nejméně tepelně odolný byl vzorek č.2 ESO 130. I zde lze v grafu vidět první velkou hmotnostní ztrátu a to při 255 °C (obr. 41). Opět se jedná o uvolňování určitých nízkomolekulárních meziproductů jako tomu bylo u první série, jen zde tyto meziproducty obsahují ve struktuře složky tvrdidla VE 95, které se rozkládá při teplotě cca 190 °C (obr. 32). K porovnání byla také měřena tepelná odolnost vzorku, který byl připraven z komerčního vytvrzovacího systému firmy GRM Systems s.r.o. (LG 115 - epoxid, VE 95 - tvrdidlo, SG 2 - akceleračtor). Tento vzorek byl jak mechanicky tak i tepelně velmi odolný. Byl u něj naměřen velmi ostrý jednostupňový rozklad a to při teplotě 392 °C. Po překročení této teploty došlo k jeho úplné degradaci. Vzhledem k tak velké teplotní odolnosti byly výsledky TGA pro tento vzorek vyhodnoceny zvlášť (obr. 42) a bližší porovnání nebylo provedeno. Všechny výstupy z měření jsou opět uvedeny v příloze.

#### 4.3 Srovnání první a druhé série

Jak již bylo zmíněno, byla připravena série vzorků z MNA a Drapexu, série z komerčního tvrdidla VE 95 a Drapexu a vzorky z komerčního vytvrzovacího systému.

Ze všech provedených testů měly nejlepší výsledky právě vzorky z komerční epoxidové matrice a komerčního vytvrzovacího systému. Jednalo se o mechanicky velmi odolný a pevný materiál, který vykazoval i velkou teplotní odolnost. Svými vlastnostmi mu byly na bázi ESO matrice nejbližší vzorky první série, konkrétně vzorek č.1 ESO 130 a vzorek č.2 ESO 170 svou pevností. Vzorek č.3 ESO 310 se svými vlastnostmi blížil spíše vzorkům z druhé série.

Výsledky testů u druhé série byly neuspokojivé. Jednalo se o velmi měkké a mechanicky poddajné materiály.

Jako materiál s velmi dobrými mechanickými vlastnostmi tedy můžeme označit vzorky připravené z komerčního vytvrzovacího systému a vzorky z první série (Drapex 39+MNA),

konkrétně č.1 ESO 130 a č.2 ESO 170. Velmi dobré tepelné vlastnosti pak vykazovaly opět vzorky z komerčního vytvrzovacího systému a dobrou tepelnou odolnost měl i vzorek č.3 ESO 310 z první série.

## 5 ZÁVĚR

Tato práce se zabývá polymery na bázi epoxidizovaných rostlinných olejů. V teoretické části je shrnuta obecná charakterizace epoxidových pryskyřic, způsobů jejich vytvrzování, které jsou poté zaměřeny na vytvrzování anhydridy a podrobnější kinetiku vytvrzovacího mechanismu. Následně je rozebrána charakteristika, dělení, druhy rostlinných olejů a způsoby jejich epoxidizace.

Experimentální část byla zaměřena na ověření faktů, které byly publikovány v odborném článku, který řešil použití pryskyřic na bázi epoxidizovaných rostlinných olejů jako matrice pro kompozitní materiály. K následným testům byly připraveny dvě série vzorků. První série byla připravena na základě poznatků z odborného článku a jejími hlavními složkami byl komerčně dostupný epoxidizovaný sojový olej Drapex 39 a MNA. Dalším bodem byla snaha nahradit MNA komerčně dostupnějším tvrdilem. Druhá série vzorků pro to byla připravena také z Drapexu 39, ovšem namísto MNA zde bylo použito komerčně dostupné tvrdidlo VE 95, které bylo na bázi anhydridu kyseliny methylnetrahydroftalové. Je nutné poznamenat, že toto tvrdidlo bylo použito dle doporučení výrobce a nebyl do něj přidáván diol jako iniciátor reakce jako v případě použití MNA. Pro srovnání byly připraveny také vzorky z komerčně dostupné pryskyřice. Tyto série byly poté podrobeny mechanickým testům, kterými byly tahová, ohybová a rázová zkouška. Pro určení skelného přechodu vzorků byla použita metoda DMA a teplotní odolnost byla sledována pomocí TGA. Vzorky druhé série bohužel nebyly dostatečně mechanicky odolné, proto jejich vlastnosti byly učovány pouze pomocí tahové zkoušky, DMA a TGA.

Výsledkem této bakalářské práce je charakterizace jednotlivých druhů připravených polymerů. Velmi dobré mechanické vlastnosti a relativně dobrou tepelnou odolnost vykazovaly také vzorky z první série, jejichž složkami byl Drapex 39 a MNA. Vzorky z druhé série, které byly složeny z Drapexu 39 a komerčního tvrdidla VE 95, měly bohužel velmi nevyhovující mechanické vlastnosti.

V práci byl pro prvotní test použit jako jedna z možných alternativ i maleinanhydrid. Produktem této reakce byla poměrně tuhá pěna. Přípravu komplikovala vyšší teplota tání i to, že nebyl úplně čistý.

Do budoucna se jistě nabízí možnost nalezení vhodnějšího tvrdidla pro matrice na bázi ESO, které mohou vykazovat vlastnosti vhodné pro využití v průmyslu. Cesta za lepším materiálem by mohla být ve směsích s komerčními epoxidy, a nebo ve směsích s více anhydridy.



## 6 POUŽITÁ LITERATURA

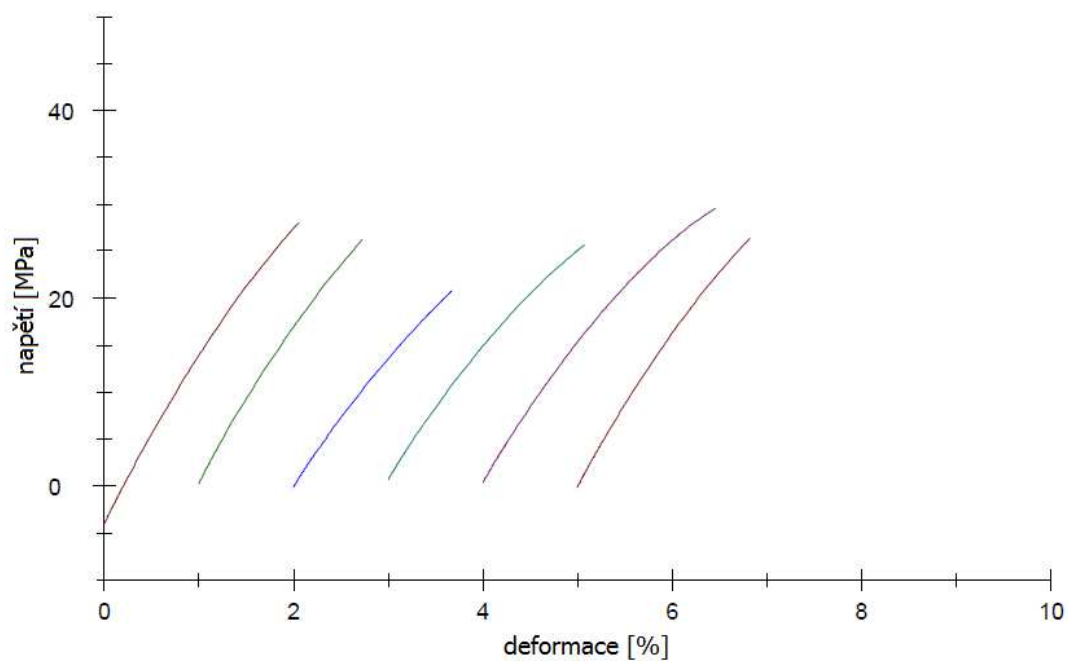
- [1] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [2] LICARI, James J a Dale W SWANSON. *Adhesives technology for electronic applications: materials, processing, reliability* [online]. 2nd ed. Boston: William Andrew Pub., 2011, viii, 403 p. [cit. 2015-11-12]. ISBN 978-143-7778-892. Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpATEAMP01/viewerType:toc/root\\_slug:adhesives-technology-2?url\\_slug:adhesives-technology-2?q=Adhesives%20Technology%20for%20Electronic%20Applications](https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpATEAMP01/viewerType:toc/root_slug:adhesives-technology-2?url_slug:adhesives-technology-2?q=Adhesives%20Technology%20for%20Electronic%20Applications)
- [3] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Vydání druhé, přepracované. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [4] OSSWALD, Tim A a Georg MENGES. *Material science of polymers for engineers* [online]. 3rd edition. Hanser Publishers, 2012, xix, 595 pages [cit. 2015-11-15]. ISBN 978-1-56990-514-2.  
Dostupné z:  
[http://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpMSPEE002/viewerType:toc/root\\_slug:material-science-of-polymers-for-engineers-3rd-edition](http://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpMSPEE002/viewerType:toc/root_slug:material-science-of-polymers-for-engineers-3rd-edition)
- [5] V.P. BEGISHEV, V.P.A a A.Ya. MALKIN. *Reactive processing of polymers* [online]. Toronto: ChemTec Pub, 1999 [cit. 2015-11-17]. ISBN 978-1-895198-20-1. Dostupné z: [http://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpRPP00001/viewerType:toc/root\\_slug:reactive-processing-polymers?url\\_slug:reactive-processing-polymers?q=Reactive%20Processing%20of%20Polymer](http://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpRPP00001/viewerType:toc/root_slug:reactive-processing-polymers?url_slug:reactive-processing-polymers?q=Reactive%20Processing%20of%20Polymer)
- [6] MCMURRY, John. *Organická chemie*. Vyd. 1. V Brně: VUTIUM, 2007, xxv, 1176, 61, 31 s. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-3291-8.
- [7] MANTHEY, N. W., et al. *Natural fibre composites with epoxidized vegetable oil (EVO) resins: a review*. In: *Proceedings of the 2010 Southern Region Engineering Conference (SREC 2010)*. Engineers Australia, 2010. p. 1-7. Dostupné z: <http://eprints.usq.edu.au/id/eprint/9050>
- [8] HAMERSKÁ, J. *Rostlinné oleje - spotřebitelská sonda*. Brno: Masarykova Univerzita v Brně, Lékařská fakulta, 2011. 94 s. Vedoucí bakalářské práce MVDr. Halina Matějová.
- [9] FEDIOL. *World Production Data* [online]. 2014 [cit. 2016-02-05]. Dostupné z: <http://www.fediol.eu/web/world%20production%20data/1011306087/list1187970075/f1.html>

- [10] ESPINOZA-PEREZ, Judith D., Brent A. NERENZ, Darrin M. HAAGENSON, Zhigang CHEN, Chad A. ULVEN a Dennis P. WIESENBERN. Comparison of curing agents for epoxidized vegetable oils applied to composites. *Polymer Composites*. 2011, 32(11), 1806-1816. DOI: 10.1002/pc.21213. ISSN 02728397. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pc.21213>
- [11] KARAK, N. Vegetable Oil-Based Polymers - Properties, Processing and Applications [online]. Woodhead Publishing, 2012 [cit. 2016-02-11]. ISBN 978-0-85709-710-1. Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpVOBPPPA8/viewerType:toc/root\\_slug:vegetable-oil-based-polymers/url\\_slug:kt00C5ANJ1?b-q=epoxidation%20of%20oils](https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpVOBPPPA8/viewerType:toc/root_slug:vegetable-oil-based-polymers/url_slug:kt00C5ANJ1?b-q=epoxidation%20of%20oils)
- [12] MADBOULY, Samy A., Chaonqun ZHANG a Michael R. KESSLER. *Bio-Based Plant Oil Polymers and Composites* [online]. Elsevier, 2016 [cit. 2016-02-11]. ISBN 978-0-323-35833-0. Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpBPOPC001/viewerType:toc/root\\_slug:bio-based-plant-oil-polymers/url\\_slug:kt00URW1G3?b-q=epoxidized%20oil](https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpBPOPC001/viewerType:toc/root_slug:bio-based-plant-oil-polymers/url_slug:kt00URW1G3?b-q=epoxidized%20oil)
- [13] RÜSCH GEN. KLAAS, M. a S. WARWEL. Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis. *Industrial Crops and Products*. 1999, 9(2), 125-132. DOI: 10.1016/S0926-6690(98)00023-5. ISSN 09266690. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669098000235>
- [14] SAMPER, M.D., R. PETRUCCI, L. SÁNCHEZ-NACHER, R. BALART a J.M. KENNY. Effect of silane coupling agents on basalt fiber-epoxidized vegetable oil matrix composite materials analyzed by the single fiber fragmentation technique. *Polymer Composites*. 2015, 36(7), 1205-1212. DOI: 10.1002/pc.23023. ISSN 02728397. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pc.23023>
- [15] SCHÄTZ, Miroslav a Petr VONDRÁČEK. Zkoušení polymerů. 2. dopl. vyd. Praha: VŠCHT Praha v Čs. redakci VN MON, 1988.
- [16] KUČEŘÍK, Jiří. Termická analýza – termogravimetrie (TGA). CHEMPOINT [online]. 2011 [cit. 2016-02-10]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-1>
- [17] ŠTARHA, Pavel a Zdeněk TRÁVNÍČEK. *Termická analýza* [online]. Univerzita Palackého v Olomouci, 2011 [cit. 2016-02-11]. Dostupné z: [http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka\\_analyza.pdf](http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf)
- [18] KUČEŘÍK, Jiří. Termická analýza – Dynamická mechanická analýza (DMA). CHEMPOINT [online]. 2011 [cit. 2016-02-10]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-3>

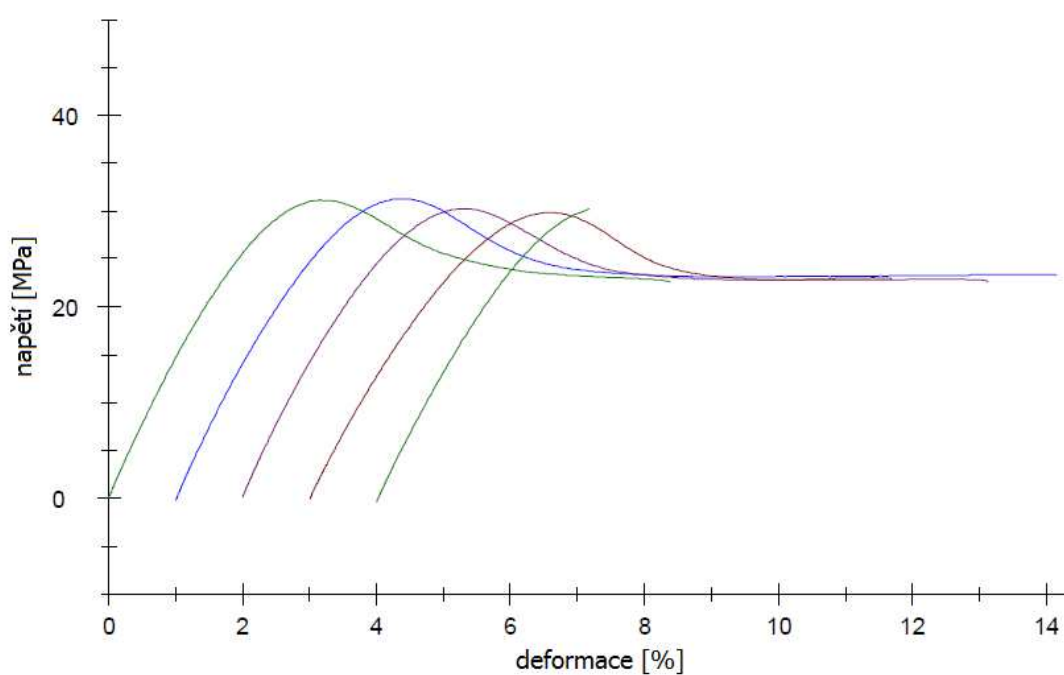
## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

1MI	1-methylimidazol
AEW	anhydridový ekvivalent
DMA	dynamická mechanická analýza
EEW	epoxidový ekvivalent
EP	epoxidové pryskyřice
ESO	epoxidizovaný sójový olej
EVO	epoxidizované rostlinné oleje
MA	anhydrid kyseliny maleinové
MK	mastná kyselina
MNA	methyl-Nadic anhydrid
PDO	propandiol
TGA	termogravimetrická analýza

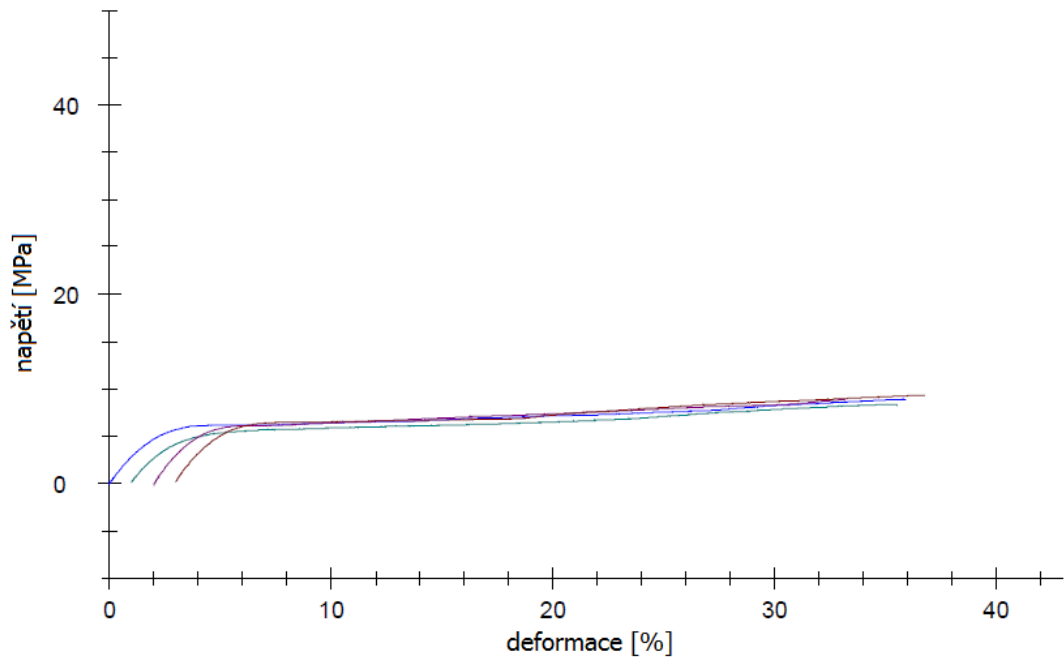
## 8 PŘÍLOHY



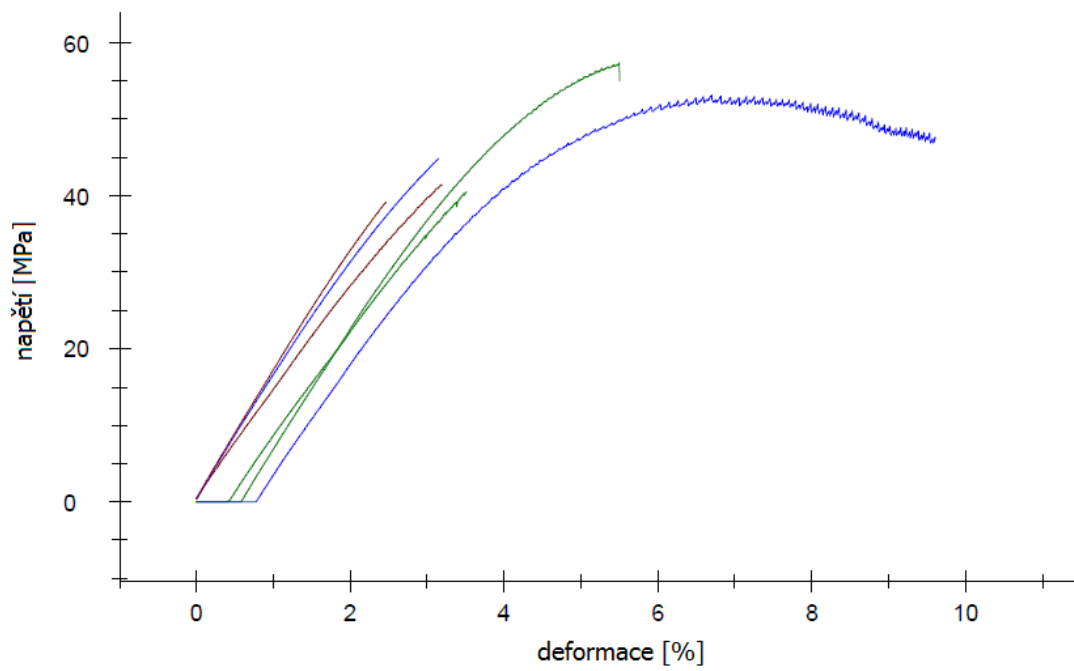
Obrázek 25.: Průběh tahových křivek vzorků č.1 ESO 130 z první série



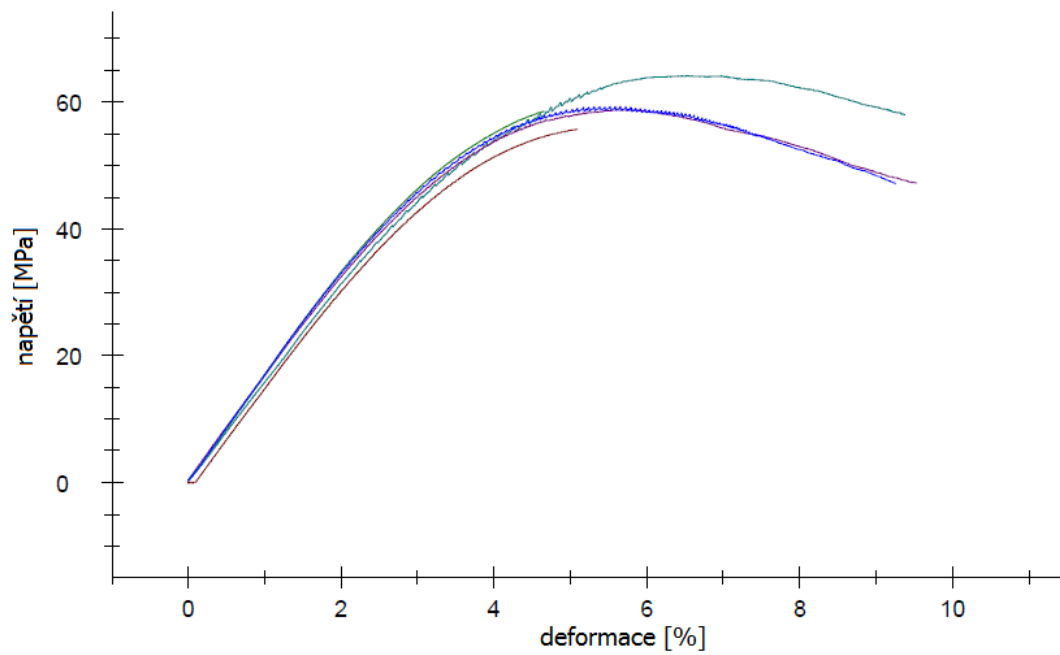
Obrázek 26.: Průběh tahových křivek vzorků č.2 ESO 170 z první série



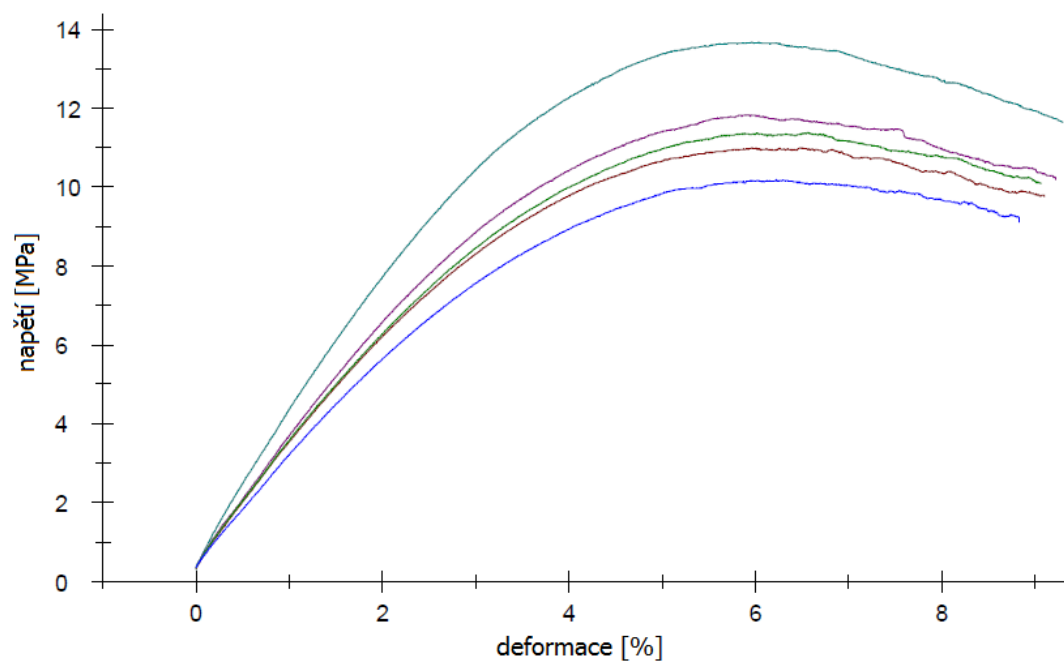
Obrázek 27.: Průběh tahových křivek vzorků č.3 ESO 310 z první série



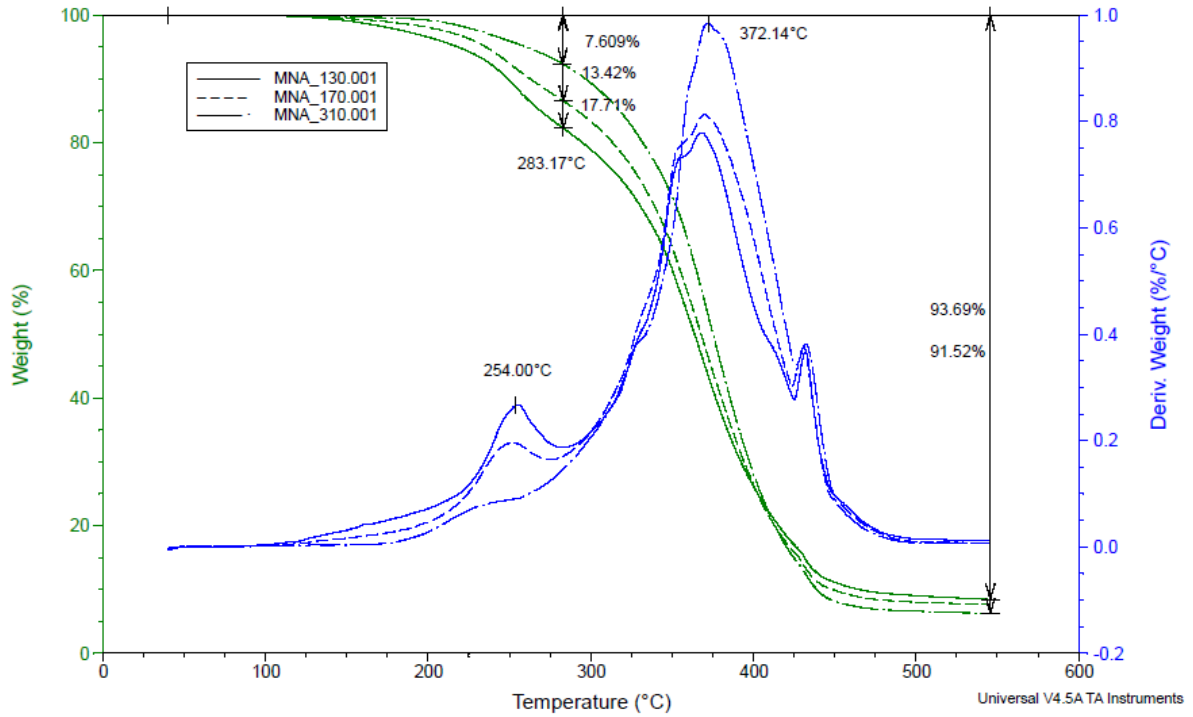
Obrázek 28.: Průběh ohybových křivek vzorků č.1 ESO 130 první série



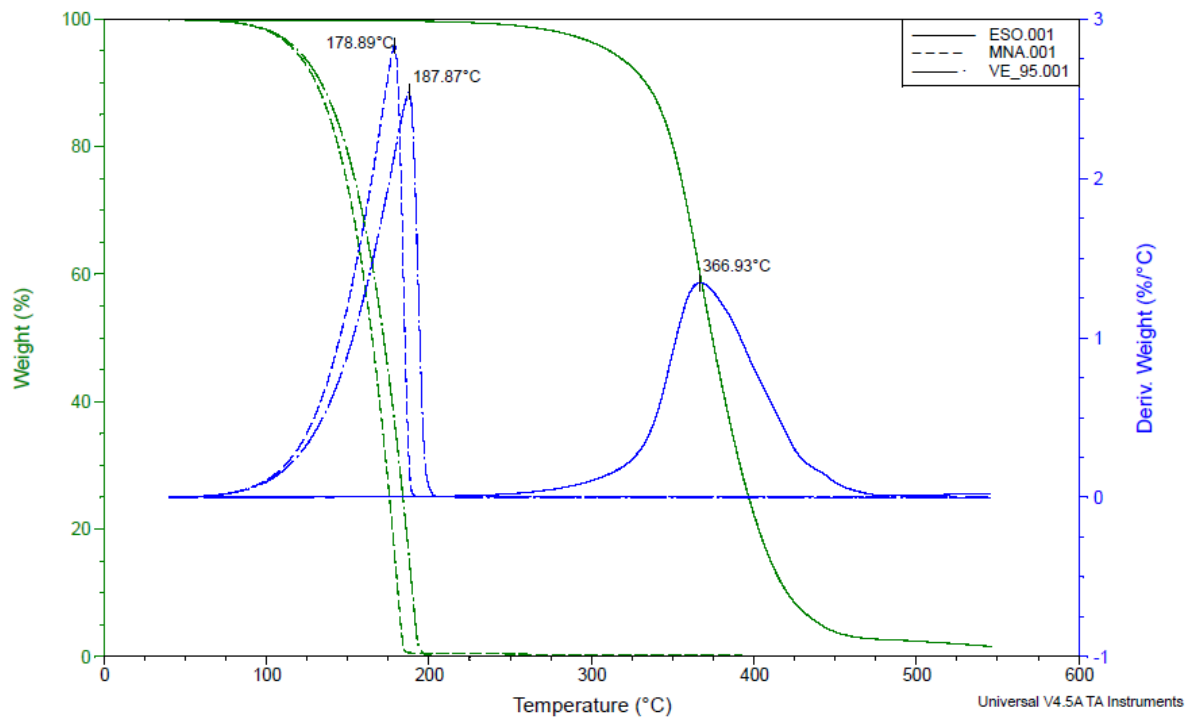
Obrázek 29.: Průběh ohybových křivek vzorků č.2 ESO 170 první série



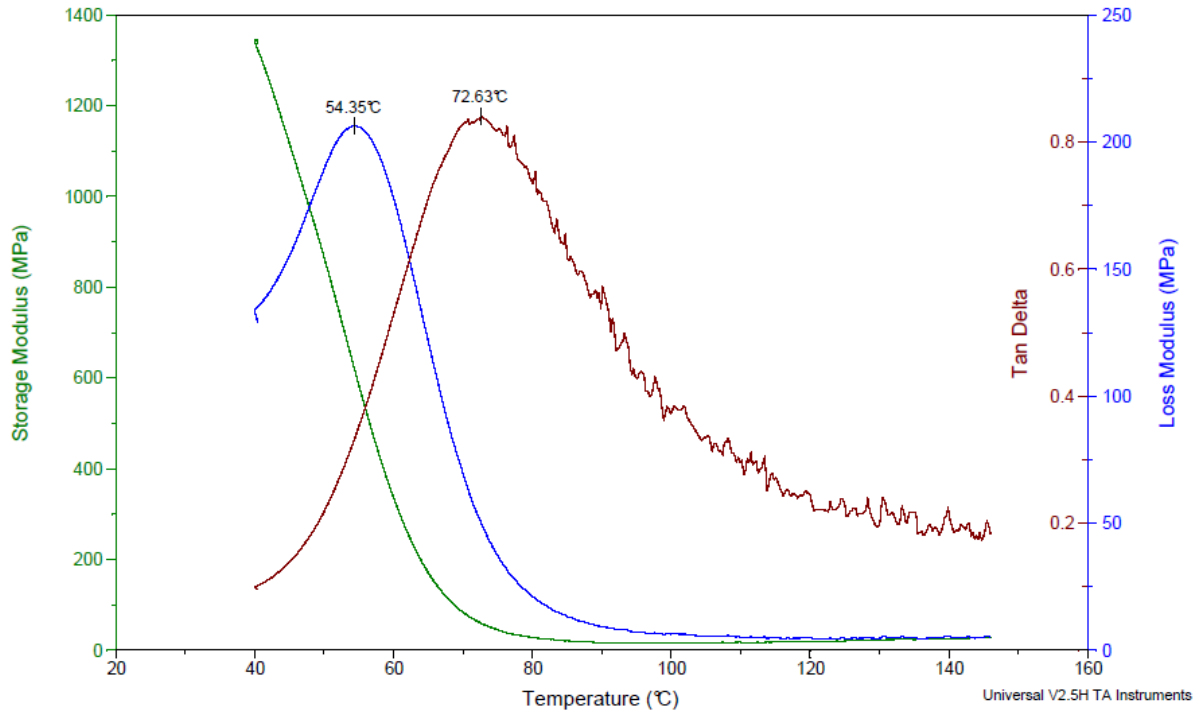
Obrázek 30.: Průběh ohybových křivek vzorků č.3 ESO 310 první série



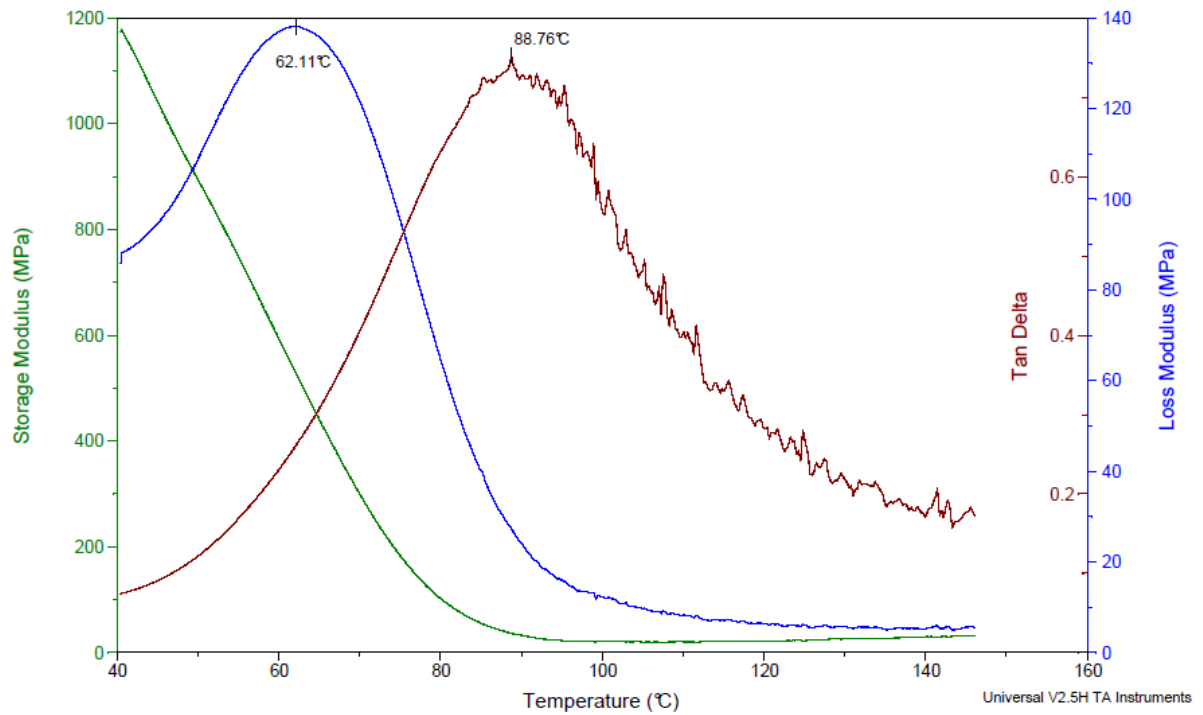
Obrázek 31.: Graf teplotní stability vzorků první série měřené pomocí TGA



Obrázek 32.: Graf teplotní stability jednotlivých složek měřené pomocí TGA

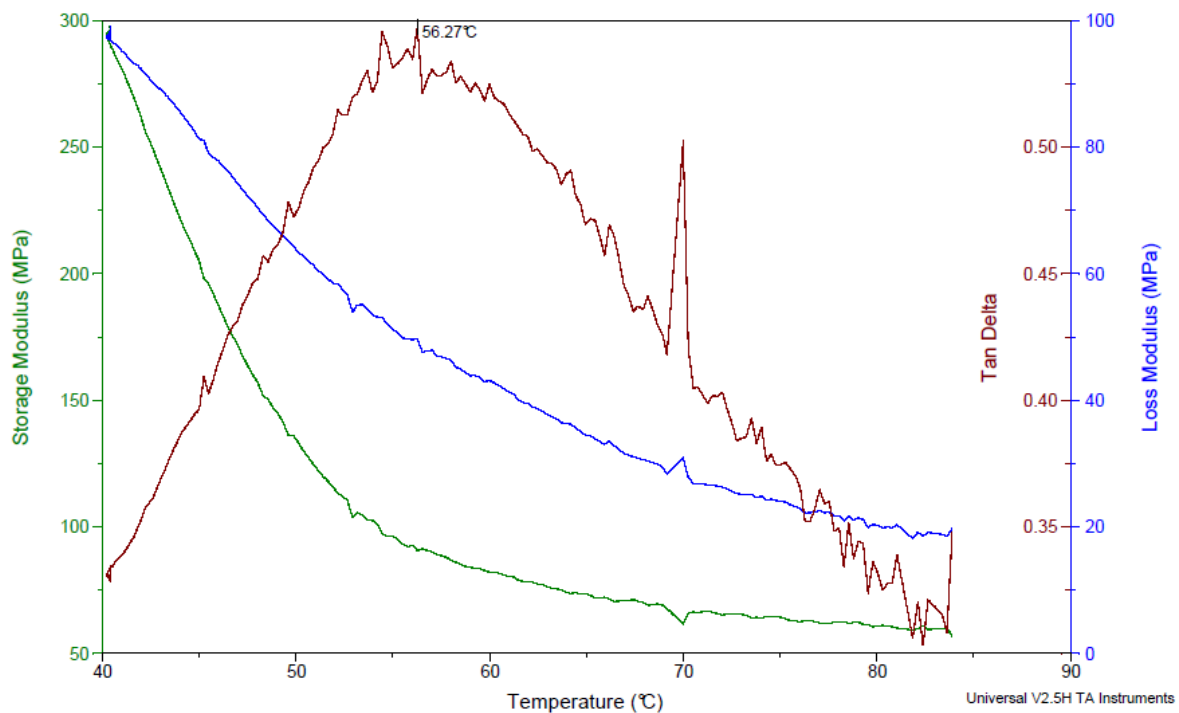


Obrázek 33.: Graf zobrazující průběh měří DMA vzorku ESO 130

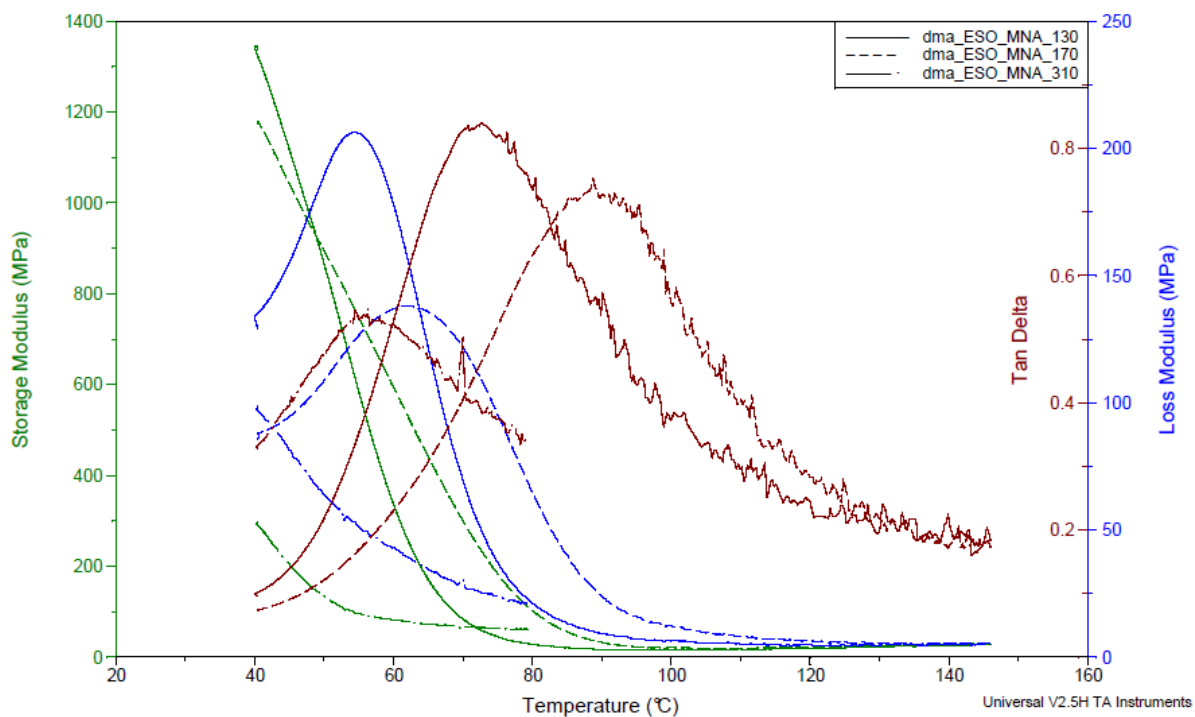


Obrázek 34.: Graf zobrazující průběh měření DMA vzorku ESO 170

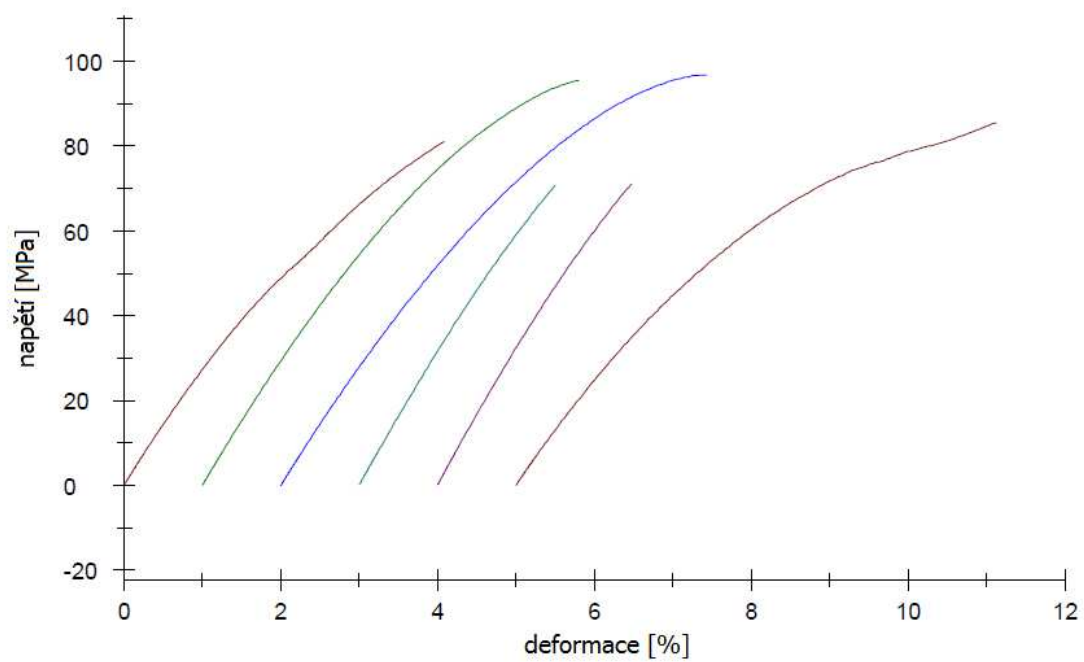




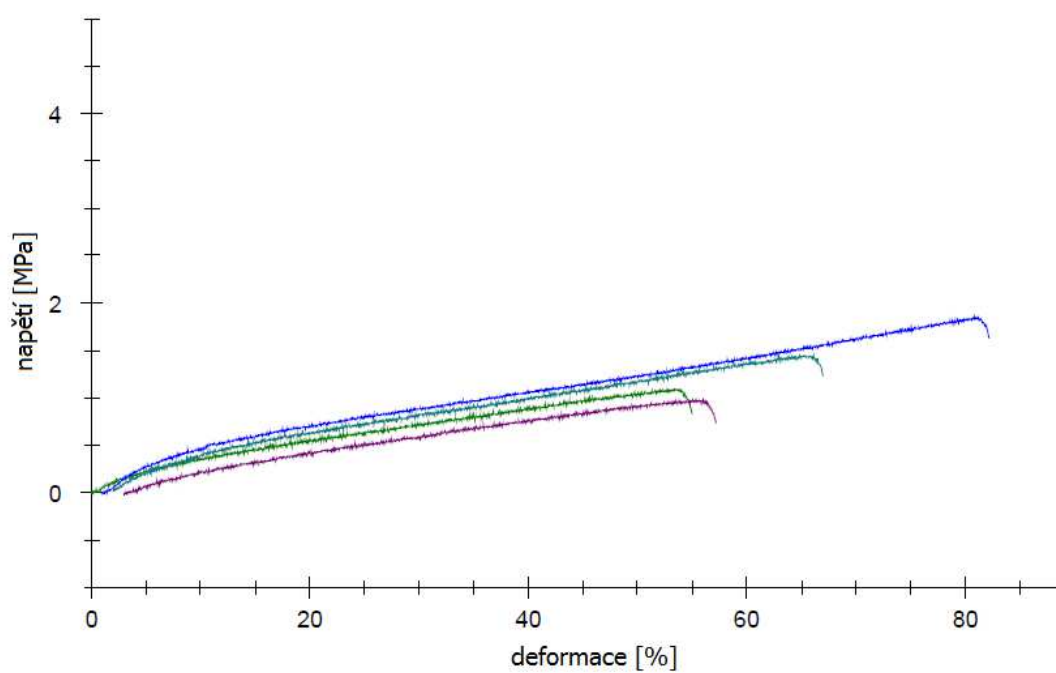
Obrázek 35.: Graf zobrazující průběh měření DMA vzorku ESO 310



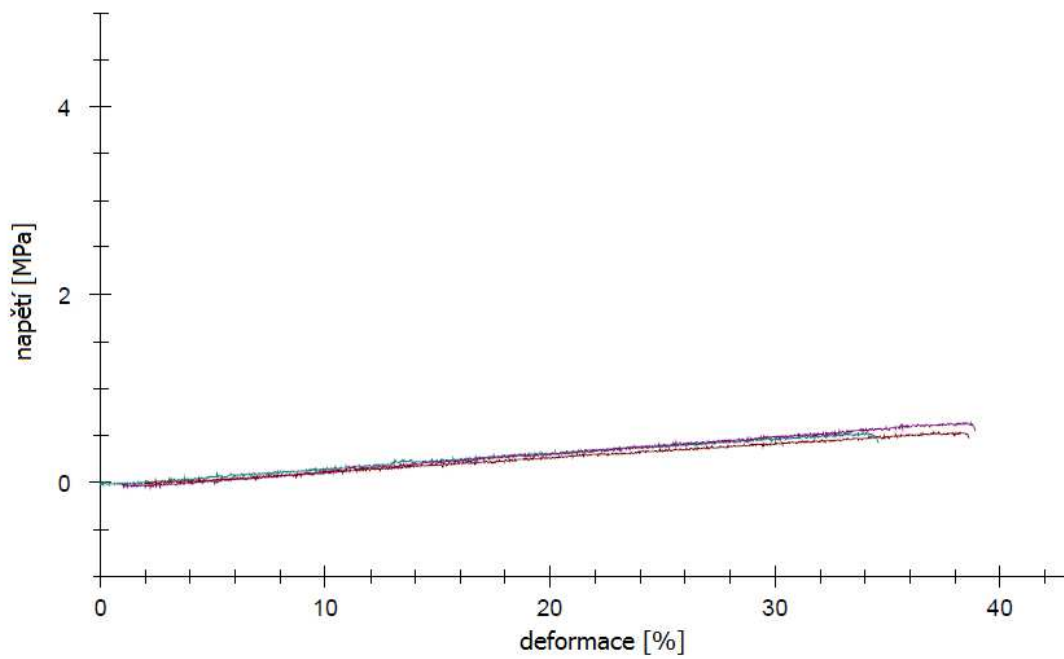
Obrázek 36.: Graf zobrazující souhrn měření DMA vzorků první série



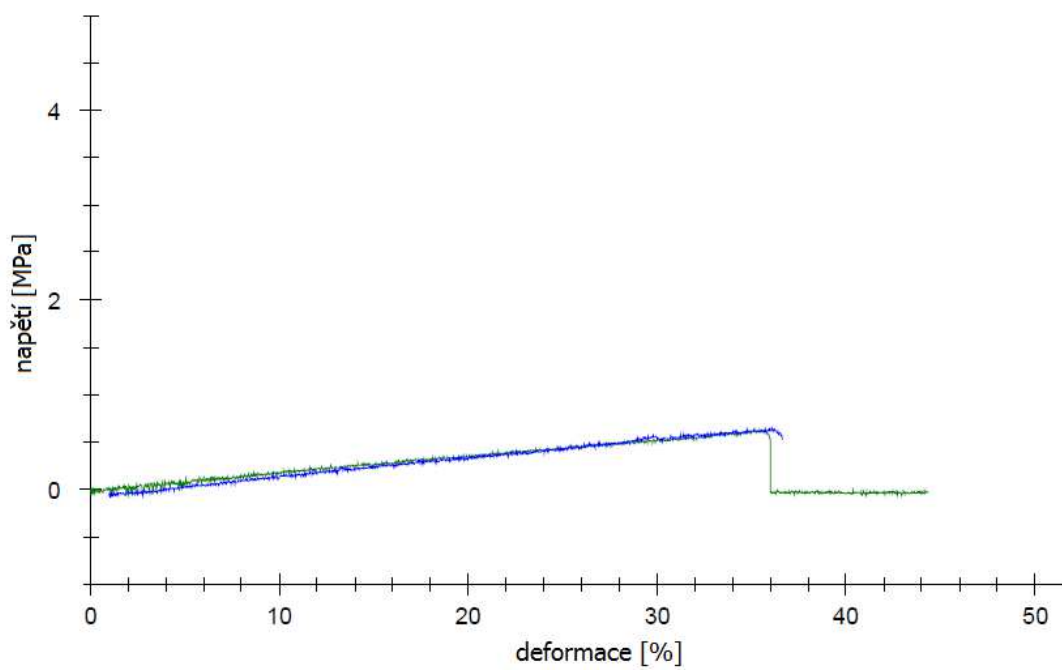
Obrázek 37.: Průběh tahových křivek vzorků č.1 LG 115 z druhé série



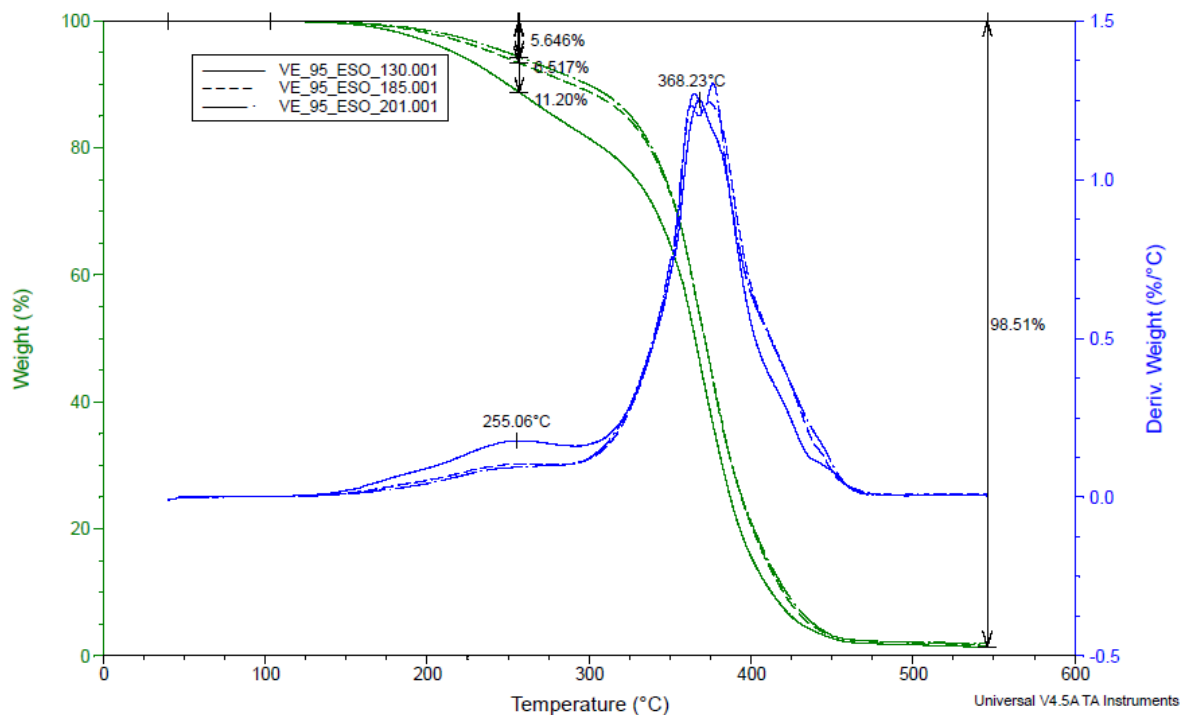
Obrázek 38.: Průběh tahových křivek vzorků č.2 ESO 130 z druhé série



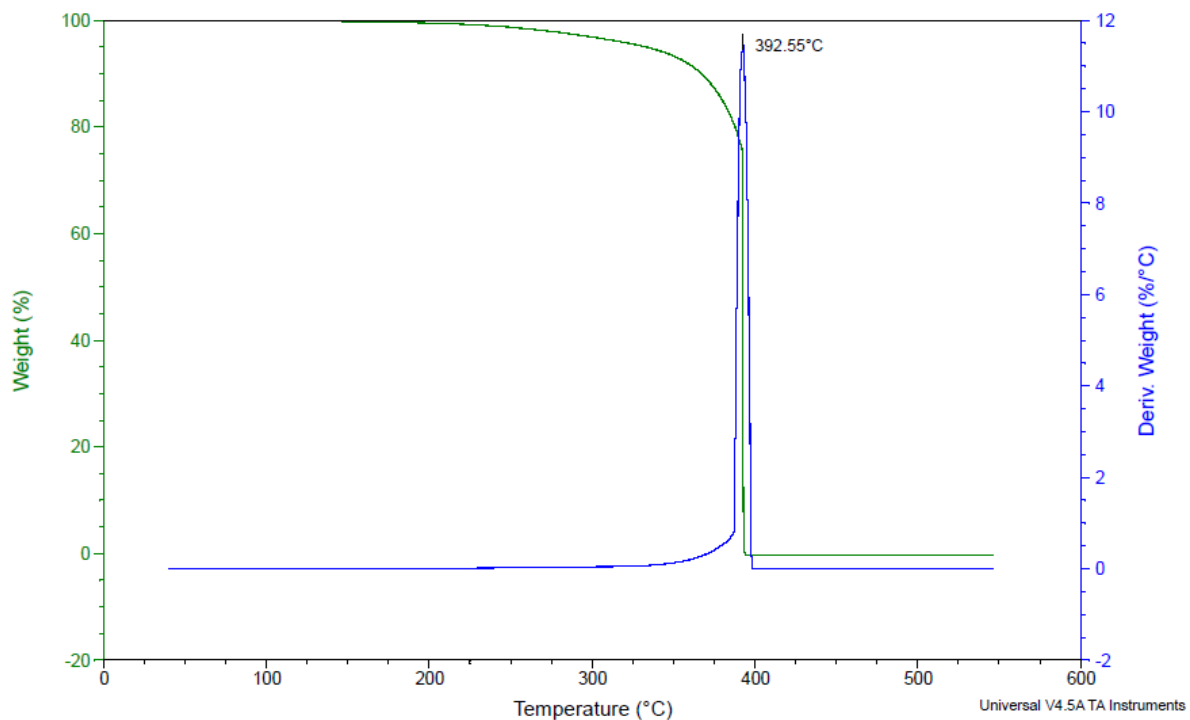
Obrázek 39.: Průběh tahových křivek vzorků č.3 ESO 185 z druhé série



Obrázek 40.: Průběh tahových křivek vzorků č.4 ESO 201 z druhé série



Obrázek 41.: Graf teplotní stability vzorků druhé série měřené pomocí TGA



Obrázek 42.: Graf teplotní stability epoxidu LG 115 měřené pomocí TGA