



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**STABILIZACE EPOXIDOVÝCH SYSTÉMŮ V  
POVRCHOVÝCH OCHRANNÝCH NÁTĚRECH**

STABILIZING EPOXIDE SYSTEMS IN SURFACE PROTECTIVE VARNISHES

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Daniel Švardala**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Josef Petruš, Ph.D.**

**BRNO 2021**

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1600/2020 Akademický rok: 2020/21  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Bc. Daniel Švardala**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Ing. Josef Petruš, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Stabilizace epoxidových systémů v povrchových ochranných nátěrech

### Zadání diplomové práce:

- Literární rešerše
- Zjistit podmínky vzniku degradace vícefunkčních aminů při vytvrzování epoxidové pryskyřice
- Zkoumat vliv degradace na výsledné vlastnosti
- Navrhnout a ověřit způsob, jak lze degradaci předcházet s ohledem na průmyslovou aplikovatelnost
- Diskuze získaných výsledků a návrh na další postup

### Termín odevzdání diplomové práce: 30.7.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

---

Bc. Daniel Švardala  
student(ka)

---

Ing. Josef Petruš, Ph.D.  
vedoucí práce

---

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

---

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce popisuje vliv humidních podmínek na vytvrzování epoxidových pryskyřic vícefunkčními aminy. Cílem experimentální části byla identifikace degradačních produktů a jejich kvantifikace, dále stanovení vlivu humidních podmínek na stupeň vytvrzení, modul pružnosti a pevnost v ohybu. Dalším cílem byla optimalizace receptury reaktivní směsi pro přípravu epoxidové pryskyřice s nižším výskytem vykvétání karbamátu. Výskyt degradačních produktů byl hodnocen stanovením mechanických vlastností ohybovou zkouškou dle normy ČSN EN 179-1, stupeň vytvrzení byl sledován pomocí teplotně modulované diferenciální kompenzační kalorimetrie (TMDSC). Degradační produkty byly identifikovány infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (FTIR) a kvantifikovány UV-VIS spektroskopií. Morfologie povrchové vrstvy byla sledována konfokálním laserovým rastrovacím mikroskopem (CLSM). Byla zjištěna závislost relativní vlhkosti okolí na průběh vytvrzování epoxidové pryskyřice a její výsledné mechanické vlastnosti. Na základě analýz byla navržena a experimentálně ověřena modifikace receptury pro potlačení nežádoucího karbamátu v průběhu vytvrzování epoxidové matrice.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Epoxidová pryskyřice, vícefunkční amin, karbamatace, epoxidový nátěr

## **ABSTRACT**

The diploma thesis describes the influence of humid conditions on the curing of epoxy resins by multifunctional amines. The aim of the experimental part was the identification of degradation products and their quantification, as well as the determination of the influence of humid conditions on the degree of hardening, modulus of elasticity, and flexural strength. Another goal was to optimize the formulation of the reactive mixture for the preparation of epoxy resin with lower susceptibility to carbamate bloom. The degradation products were evaluated by determining the mechanical properties by bending test according to the standard ČSN EN 179-1. The degree of hardening was monitored through temperature modulated differential scanning calorimetry (TMDSC). Degradation products were identified by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and quantified by UV-VIS spectroscopy. The morphology of the surface layer was monitored by confocal laser scanning microscopy (CLSM). The dependence of the relative humidity of the environment on the curing process of the epoxy resin and its resulting mechanical properties was determined. Based on the analyzes, a modification of the formulation for the suppression of spurious carbamate during the curing of the epoxy matrix was designed and experimentally verified.

## **KEY WORDS**

Epoxy resin, multifunctional amine, carbamation, epoxy coating

ŠVARDALA, Daniel. *Stabilizace epoxidových systémů v povrchových ochranných nátěrech* [online]. Brno, 2021 [cit. 2020-12-05]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131783>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Josef Petruš

## PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval svému vedoucímu diplomové práce Ing. Josefu Petrušovi, Ph.D. za cenné rady při zpracování práce, za velkou trpělivost, věnovaný čas a jeho ochotu. Dále bych rád poděkoval firmě ATEMIT s. r. o. za příležitost psát tuto práci pod jejich záštitou, především pak velké díky patří Ing. Viktoru Juříčkovi, bez jehož podpory by práce nevznikla. V neposlední řadě bych chtěl moc poděkovat rodině, která mě celou dobu podporovala.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že předložená práce je mým původním dílem, které jsem vypracoval samostatně. Veškerá literatura a zdroje, z nichž jsem během vypracovávání diplomové práce čerpal, uvádím v seznamu použité literatury a zdrojů.

Brno \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
(Podpis autora)

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>2.1</b>	<b>Epoxidové pryskyřice</b> .....	<b>11</b>
2.1.1	Výroba epoxidových pryskyřic .....	11
2.1.1.1	Výroba bisfenolu A .....	13
2.1.1.2	Výroba epichlorhydrinu .....	13
<b>2.2</b>	<b>Vytvrzování epoxidových pryskyřic</b> .....	<b>14</b>
2.2.1	Vytvrzování polyaminy .....	14
2.2.2	Vytvrzování anhydridy .....	16
<b>2.3</b>	<b>Použití epoxidových pryskyřic</b> .....	<b>16</b>
<b>2.4</b>	<b>Epoxidové ochranné nátěry</b> .....	<b>17</b>
2.4.1	Teorie adheze .....	17
2.4.2	Složení epoxidových ochranných nátěrů .....	18
2.4.2.1	Reaktivní a nereaktivní ředidla .....	18
2.4.2.2	Plniva .....	19
2.4.2.3	Pigmenty .....	20
2.4.2.4	Aditiva .....	20
2.4.3	Vlastnosti epoxidových ochranných nátěrů .....	21
2.4.3.1	Mechanické vlastnosti .....	21
2.4.3.2	Chemická odolnost .....	21
2.4.3.3	Objemová stálost .....	23
<b>2.5</b>	<b>Karbamatace vícefunkčních aminů</b> .....	<b>23</b>
2.5.1	Mechanismus vzniku karbamátu .....	24
2.5.2	Vliv atmosférických podmínek na vznik karbamátu .....	25
2.5.3	Vliv tvrdidel na vznik karbamátu .....	25
2.5.4	Vliv podmínek při zpracování .....	25
2.5.5	Možnosti prevence vzniku karbamátu .....	26
<b>3</b>	<b>CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE</b> .....	<b>28</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>29</b>
4.1	Příprava vzorků .....	29
4.2	Statické namáhání v ohybu .....	33
4.3	Diferenční skenovací kalorimetrie .....	33
4.4	Konfokální laserová rastrovací mikroskopie .....	34
4.5	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací .....	34
4.6	UV-VIS spektroskopie .....	35
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>37</b>
5.1	Strukturní a mikroskopická identifikace karbamátu na povrchu epoxidové pryskyřice .....	37
5.2	Stanovení zbytkového exotermního tepla vytvrzované pryskyřice .....	42
5.3	Vliv koncentrace vzdušné vlhkosti na koncentraci karbamátu .....	45
5.4	Vliv vzdušné vlhkosti na mechanické vlastnosti při namáhání v ohybu .....	46
<b>6</b>	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>50</b>
<b>7</b>	<b>LITERATURA</b> .....	<b>51</b>
<b>8</b>	<b>SEZNAM ZKRATEK</b> .....	<b>55</b>

# 1 ÚVOD

Epoxidové pryskyřice, stejně jako většina dalších materiálů, ať už organických nebo anorganických, mají řadu excelentních vlastností, díky čemuž jsou právě tyto materiály používané pro daný typ průmyslové aplikace. Ale jak tomu již bývá, každá věc má rub i líc a vedle excelentních vlastností vždy existují v opozici i negativní vlastnosti po mechanické, chemické nebo estetické stránce. Naprosto demonstrujícím příkladem je vláknový kompozit s definovanou orientací výztuže. Takovýto kompozitní materiál bude mít jiné vlastnosti v podélném směru a jiné vlastnosti v příčném směru. Tato materiálová charakteristika tedy nepřímou předepisuje, jakým způsobem má být daný materiál využit. Nicméně vždy jsou možnosti, jak tyto limity odstranit nebo alespoň posunout. Pro tento konkrétní příklad by to znamenalo vytvoření vrstevnatého materiálu s různou orientací výztuže, čímž by došlo ke zlepšení vlastností i v příčném směru. Při vrstvení materiálu je nezbytná výborná přídržnost, tedy adheze, jednotlivých vrstev. Na adhezi se podílí několik faktorů, nejdůležitější je však povrchová struktura. Je zřejmé, že adheze mezi hladkými povrchy bude minimální, stejně tomu bude, pokud budou na povrchu nekompatibilní nečistoty ve formě anorganických látek (např. prach) nebo budou nečistoty ve formě produktů bočních nežádoucích reakcí (kondenzáty vody, solné výkvěty apod.).

Jednou z nežádoucích bočních reakcí se bude zabývat i tato diplomová práce, která bude zaměřena na degradaci vícefunkčního aminu, jako vytvrzovacího činidla epoxidových systémů, během vytvrzovací reakce za přítomnosti zvýšené koncentrace oxidu uhličitého (CO<sub>2</sub>) a vodní páry (relativní vlhkosti). Při této nežádoucí reakci za určitých podmínek dochází ke vzniku bílé, krystalické, vodou rozpustné látky, která má negativní dopad především na adhezi jednotlivých vrstev epoxidových nátěrů a estetickou stránku finálního epoxidového nátěru.

Zmíněnou problematikou epoxidových systémů se současně zabývá firma ATEMIT s. r. o., se kterou ve spolupráci vznikla tato diplomová práce. Firma ATEMIT s. r. o. působí na trhu již od roku 1995 a zabývá se vývojem, výrobou a komplexní realizací strojně hlazených a litých průmyslových podlah z epoxidových a polyuretanových pryskyřic. Mezi další činnost této firmy patří také realizace litých podlah z vysoko-hodnotných betonů (HDC).

První zmínka o problematice vedlejší reakce více funkčního aminu pochází až z roku 1966 (Simon *et al.* [1]), kdy bylo zjištěno, že při standardním analytickém stanovení aminů dochází k chybě vlivem absorpce CO<sub>2</sub> vícefunkčním aminem. Na tento výzkum navázal Bell *et al.* [2], který pozoroval snížení adheze epoxidové pryskyřice vlivem vzniku bílé krystalické látky, kterou označil jako aminový hydrogenuhličitan. V současné době je znám pod obecným pojmem karbamát nebo z angl. „amine blush“.

Problému vzniku karbamátu nebyla věnována značná pozornost, z toho důvodu je i množství zdrojů a výzkumů, na které by bylo možné navázat velmi omezené. Snahou této diplomové práce je charakterizace podmínek (vlhkost, teplota, koncentrace CO<sub>2</sub>), při kterých dochází ke vzniku karbamátu a v jaké míře, neboť tyto podmínky ani samotný mechanismus vzniku karbamátu nebyl doposud uspokojivě popsán.

Atmosférické podmínky pro vznik karbamátu budou uměle simulovány v sestrojeném prototypu klimatické komory, neboť sofistikovaná zařízení, která dokážou vytvořit prostředí s nízkou teplotou, regulovatelnou vlhkostí a koncentrací oxidu uhličitého jsou velmi drahá a omezeně dostupná.

Kvalifikace vzniklého karbamátu je další stěžejní záležitostí, neboť vyžaduje sofistikovaných analytických instrumentálních metod, jako je například tandemová technika plynové chromatografie s hmotnostním spektrometrem (GC-MS). Z ekonomického hlediska je toto stanovení velmi náročné a pro komerční sektor firmy ATEMIT s. r. o., je toto stanovení irelevantní. Není totiž důležité, jaká je přesná chemická struktura vzniklého karbamátu, důležitý je pouze fakt, že k této reakci došlo a do jaké míry ovlivňuje výsledné vlastnosti. Proto na podrobnější kvalifikaci nebude brán v této práci ohled.

V neposlední řadě bude snahou navrhnout preventivní opatření proti vzniku karbamátu s ohledem na průmyslovou aplikovatelnost, zejména z ekonomického a ekologického hlediska.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Epoxidové pryskyřice

Epoxidové pryskyřice se řadí mezi syntetické pryskyřičné látky. Většina epoxidových pryskyřic jsou bezbarvé, viskózní kapaliny s lineární řetězovitou strukturou, které v závislosti na typu vytvrzovacích činidel tvoří hustou polymerní síť.

Epoxidové pryskyřice obsahují ve své struktuře nejméně dvě epoxidové (oxiranové) skupiny, které díky své značné reaktivitě podléhají polyadici se sloučeninami obsahující nejméně dva aktivní vodíkové atomy, polykondenzací na přítomných hydroxylových skupinách nebo samotné polymeraci epoxidových skupin. Tyto reakce vedou ke vzniku prostorové makromolekulární sítě, jejíž struktura udává výsledné vlastnosti materiálu.

Díky této značné reaktivitě s velkým počtem sloučenin a široké škále použitelnosti, vlivem výborných užitných vlastností (teplotní odolnost, chemická odolnost, mechanické vlastnosti, výborná adheze), došlo k rapidnímu světovému rozšíření po zahájení jejich výroby před více než půl stoletím. [3]

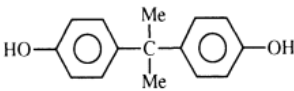
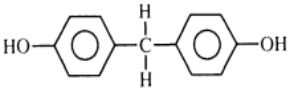
#### 2.1.1 Výroba epoxidových pryskyřic

Epoxidové pryskyřice se v zásadě dělí na dva typy – epoxidové pryskyřice obsahující glycidylové (2,3-epoxypropylové) skupiny připravené reakcí epichlorhydrinu s vhodnými surovinami nebo epoxidové skupiny připravené epoxidací nenasycených sloučenin.

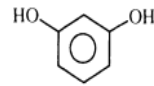
Nejběžnější epoxidové pryskyřice glycidilového typu jsou produktem alkalické polykondenzace epichlorhydrinu s 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propanem, zkráceně bisfenol A (BPA). Výroba tohoto typu pryskyřice zaujímá 85 % světové produkce epoxidových pryskyřic.

Fenolických prekurzorů pro výrobu epoxidových pryskyřic existuje celá řada, nejběžnější jsou uvedeny v Tab. 1. [4]

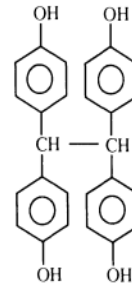
Tabulka 1: Fenolické prekurzory pro výrobu EP [5]

Název	Struktura
Bisfenol A	
Bisfenol F	

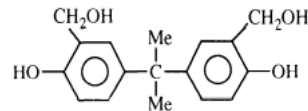
Resorcinol



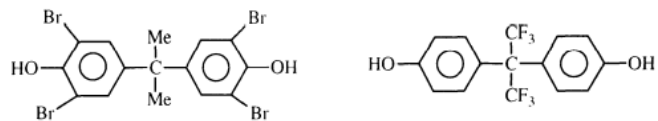
Tetrakis(*p*-hydroxyfenyl)etan



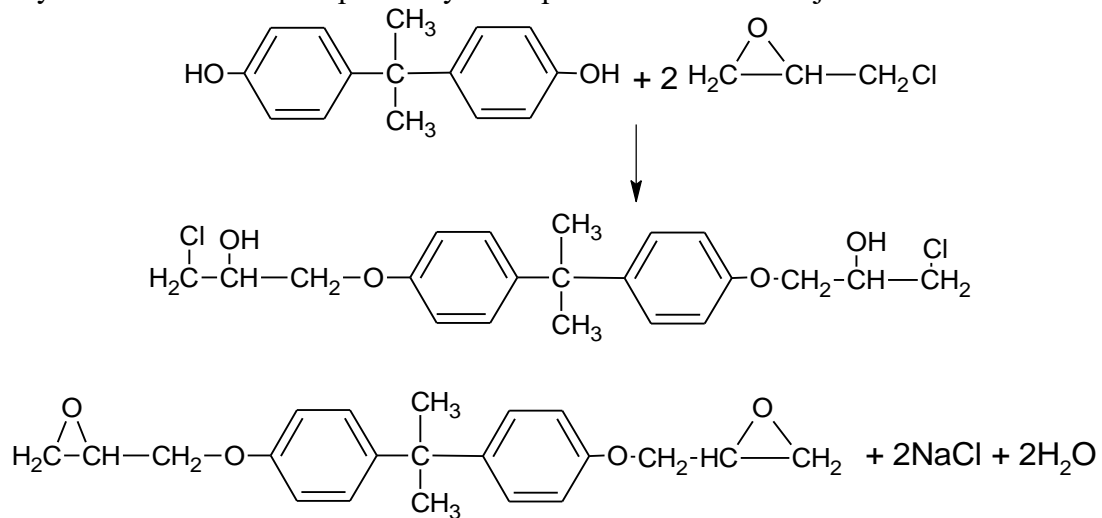
Metylované fenoly



Bromované a fluorované fenoly

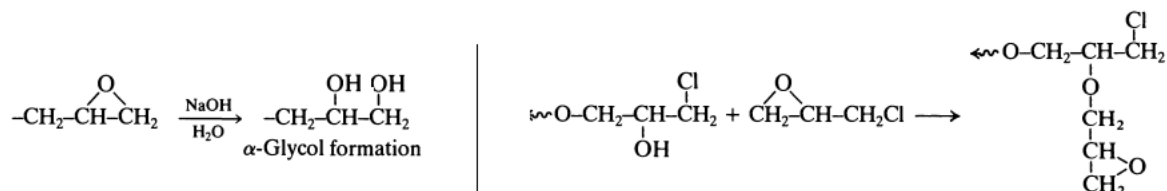


Výroba epoxidových pryskyřic glycidilového typu probíhá ve dvou hlavních krocích. V prvním kroku dojde k adici epoxidové skupiny epichlorhydrinu na fenolický hydroxyl při působení alkalické katalýzy. Druhým krokem je odštěpení chlorovodíku ze vzniklých chlorhydrinetherů za vzniku epoxidových skupin. Reakční schéma je znázorněno na Obr. 1.



Obrázek 1: Reakční schéma vzniku EP [4]

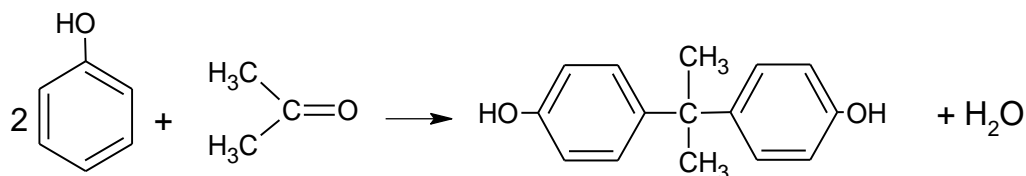
Vyrobený epoxidový prepolymer běžně dosahuje molárních hmotností od 400 do 4000 g.mol<sup>-1</sup> a může obsahovat produkty vedlejších reakcí, mezi které patří například hydrolyza epoxidových skupin nebo může dojít k reakci chlorhydrinu s epichlorhydrinem, přičemž dojde k navázání chlóru na jiné pozice než  $\alpha$  a  $\beta$ . Takto navázaný chlór již nelze odštěpit alkalickým roztokem (Obr. 2). [4]



Obrázek 2: Vedlejší reakce při výrobě EP – hydrolyza epoxidových skupin (vlevo), vznik neodštěpitelného chlóru (vpravo) [5]

### 2.1.1.1 Výroba bisfenolu A

Bisfenol A se vyrábí kyselé katalyzovanou kondenzací acetonu s přebytkem fenolu. Při výrobě bisfenolu A vzniká nízkomolekulární vedlejší produkt (voda), který má negativní vliv na výtěžnost reakce, je proto potřeba tuto vodu odstraňovat například sušením, destilací nebo snížit množství vznikající vody volbou vhodného bezvodého kyselého katalyzátoru, například kyseliny chlorovodíkové nebo kyseliny sulfonové. Reakční schéma je znázorněno na Obr. 3. [6]

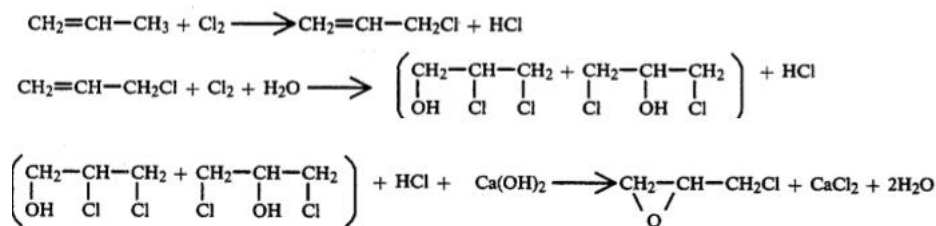


Obrázek 3: Reakční schéma vzniku BPA [6]

Výroba bisfenolu F probíhá za stejných podmínek z fenolu a formaldehydu [7]. Je nutno podotknout toxicitu těchto prekurzorů. V minulosti byly bisfenoly ve velkém měřítku používány jako změkčovadla v průmyslu termoplastů. Studie poté zjistily, že při zahřívání nebo stárnutí těchto výrobků dochází k uvolňování bisfenolů do životního prostředí. Bisfenoly jsou prokazatelné endokrinní disruptory a mají neblahý vliv na reprodukci, vývoj, kardiovaskulární, metabolický a imunitní systém u živých organismů. [8]

### 2.1.1.2 Výroba epichlorhydrinu

Podstata výroby epichlorhydrinu spočívá ve třech krocích. V prvním kroku se radikálově halogenuje propen za vzniku allylchloridu. V druhém kroku dochází k hydrataci allylchloridu vodou za vzniku dichloropropanolu. V posledním kroku se dichloropropanol podrobí alkalické hydrolyze za vzniku epichlorhydrinu. Reakční schéma je znázorněno na Obr. 4. [9]



Obrázek 4: Syntéza epichlorhydrinu [9]

## 2.2 Vytvrzování epoxidových pryskyřic

Termín vytvrzování epoxidových pryskyřic označuje proces, respektive chemickou reakci, při které dochází k interakci dvou, nebo více různých druhů reaktantů, tj. epoxidová pryskyřice a vytvrzovací činidlo, za vzniku vysokomolekulárních zesíťovaných produktů. Makromolekulární síť po vytvrzovací reakci může ve své struktuře obsahovat pouze epoxidové segmenty nebo může být síť tvořena jak epoxidovými segmenty, tak i segmenty vytvrzovacího činidla. Vše záleží na charakteru vytvrzovací reakce.

Epoxidová pryskyřice je vysoce reaktivní a schopná reagovat s celou řadou látek. Tento fakt je způsoben vysoce polární vazbou kyslík-uhlík. Při vytvrzovací reakci dochází k ataku nukleofilu na jeden z uhlíků tvořící vazbu kyslík-uhlík, přičemž dojde k otevření epoxidového kruhu a adici vytvrzovacího činidla. Tímto mechanismem však vytvrzovací reakce probíhají pouze v zásaditém nebo neutrálním prostředí. V kyselém prostředí se vytvrzovací reakce řídí iontovým mechanismem za přítomnosti Lewisových kyselin ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ).

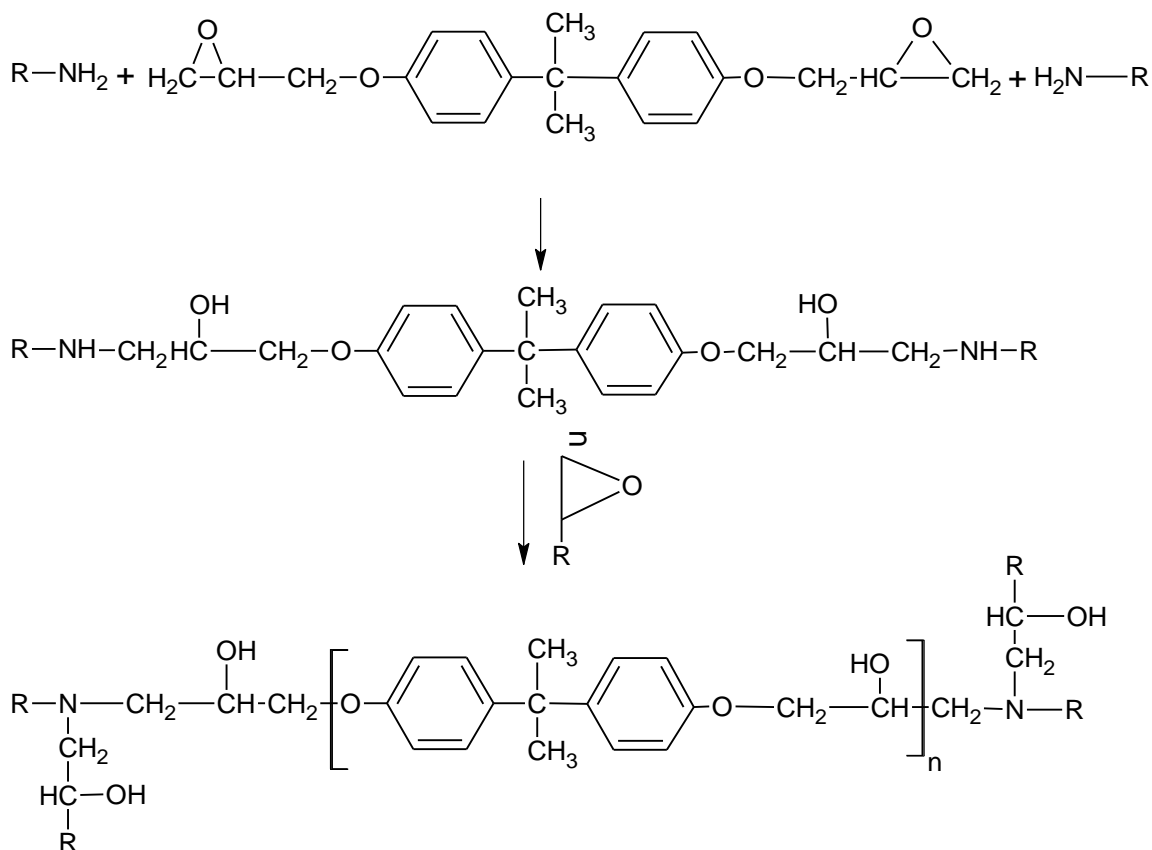
Mezi nejdůležitější vytvrzovací reakce epoxidových pryskyřic patří reakce s anhydridy karboxylových kyselin a vícefunkčními aminy, které budou popsány níže. Dalšími způsoby vytvrzování mohou být reakce s polyamidy, polymočovino-formaldehydami, polyuretany, polyisokyanáty, imidazoly a imidazolin, cyklickými estery imidových kyselin, polythioly, vícesytnými alkoholy, polyfenoly, polykarboxylovými kyselinami. [10]

### 2.2.1 Vytvrzování polyaminy

Vícefunkční aminy jsou nejběžněji používanými tvrdícími činidly pro epoxidové pryskyřice. Většina vícefunkčních aminů je schopna reagovat s epoxidy za běžných teplot, za vzniku poměrně hustě zesíťovaného produktu. Vytvrzené epoxidové pryskyřice běžnými aminy jsou však mnohdy příliš křehké, proto existuje celá řada modifikovaných aminových tvrdidel. Modifikace se také provádí z důvodu přizpůsobení pro konkrétní typ aplikace. Ne vždy totiž aplikace epoxidových pryskyřic probíhá za optimálních podmínek (teplota, vlhkost), proto se upravují pro zvýšení rychlosti reakce, respektive snížení doby potřebné pro vytvrzení pryskyřice nebo jsou tvrdidla, která obsahují smáčedla, čímž jsou poté vhodné i pro aplikace pryskyřic na vlhký či mastný podklad.

Důležitým faktorem je také teplota, které se dosáhne během vytvrzování pryskyřic. Vytvrzování je exotermní děj a uvolněné teplo může být problémem zejména u velkoobjemových výrobků, u kterých by příliš vysoká teplota mohla způsobit popraskání vlivem teplotní roztažnosti. [11]

Aminové tvrdidla musí ve své struktuře obsahovat nejméně dvě aminové skupiny, a tedy nejméně tři aktivní vodíkové atomy. [4]



Obrázek 5: Vytvrzování EP polyaminy [11]

Při smíchání epoxidové pryskyřice s vícefunkčním aminem dochází k nukleofilnímu útoku primárního aminu na epoxidový kruh, čímž dojde k jeho otevření a následně adici aminu na epoxidový řetězec a vzniká sekundární amin s jedním aktivním vodíkem. Tento aktivní vodík je schopen další reakce s epoxidovým kruhem a vzniká terciární amin, který už není schopen další reakce, ale působí katalyticky na další reakce [4]. Reakční schéma je znázorněno na Obr. 5.

Na trhu existuje celá řada aminových tvrdidel a každé tvrdidlo lze modifikovat pro konkrétní typ aplikace, proto jsou v Tab. 2 uvedeny pouze někteří zástupci.

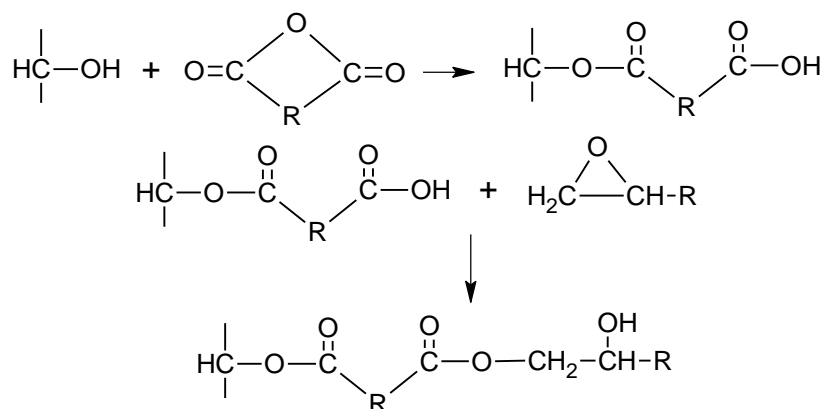
Tabulka 2: Aminová tvrdidla [11]

Název	Struktura	Výhody	Nevýhody
Dietyltriemin (DETA)	$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$	Cena,	
Trietyltetraamin (TETA)	$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$	dostupnost,	Citlivé na
Isophoron diamin (IPDA)		rychlost, nízká	mísicí poměr,
1,2-diaminocyklohexan (DAC)		viskozita,	dráždivé,
4,4'-diaminofenyl metan (MDA)		relativně	krátká
4,4'-diaminofenyl sulfon (DDS)		chemicky	zpracovatelnost
		odolné	
		Chemická a	Rychlost, cena,
		teplotní	UV stabilita
		odolnost	

## 2.2.2 Vytvrzování anhydridy

Anhydridy karboxylových kyselin jako vytvrzovací činidla pro epoxidové pryskyřice se používají především pro zalévací, impregnační a laminační pryskyřice v elektrotechnice v kombinaci s nízkomolekulárními pryskyřicemi a pro práškové nátěrové hmoty v kombinaci s vysokomolekulárními typy pryskyřic.

Vytvrzovací reakce epoxidů s anhydridy probíhá ve třech krocích. V prvním kroku dojde k otevření anhydridového kruhu vlivem přítomnosti hydroxylových skupin z epoxidových prepolymerů, čímž vznikne monoester a karboxylová kyselina. Vzniklá karboxylová kyselina následně reaguje s epoxidovým kruhem za vzniku diesteru a nové hydroxylové skupiny (Obr. 6). Jelikož vznikají karboxylové kyseliny, celá reakce je kyselé katalyzovaná a dochází i k polymeraci epoxidových skupin za tvorby etherových vazeb. [10]



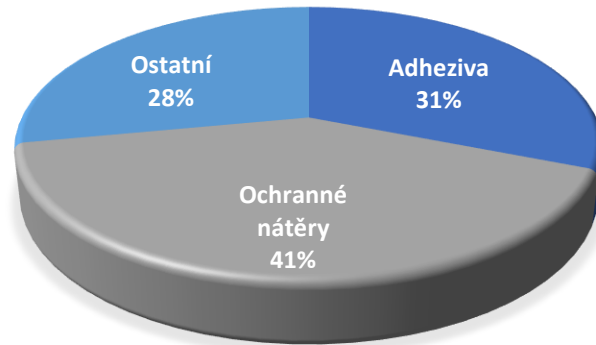
Obrázek 6: Vytvrzovací reakce EP anhydridy [4]

Používané anhydridy mohou být ve formě pevné nebo kapalné. Tuhé anhydridy, jako například ftalanhydrid, se musí nejprve roztavit nebo rozpustit v horké epoxidové pryskyřici. Vytvrzování pak probíhá za zvýšené teploty (přes 100 °C). Mezi kapalné anhydridy patří například methyl-Nadic anhydrid, anhydrid kyseliny dodecenyln-jantarové. Vytvrzování s kapalnými anhydridy může probíhat i za pokojové teploty. [4]

## 2.3 Použití epoxidových pryskyřic

Epoxidové pryskyřice jsou díky svým výborným vlastnostem jako jsou chemická odolnost, odolnost vůči povětrnostním vlivům, výborná adheze k většině materiálům, dobré mechanické vlastnosti a zdravotní nezávadnost, univerzálním materiálem pro mnoha průmyslových aplikací.

Nejdominantnější na trhu jsou ochranné nátěry, které v roce 2002 zaujímaly 41 % světové produkce (Obr. 7). Ochranné nátěry tvoří svrchní antikorozi ochranu většiny materiálu náchylných k vnějším povětrnostním vlivům (kovové a dřevěné materiály, betonové konstrukce v přímořských oblastech apod.). Další významnou aplikaci ochranných nátěrů je v oblasti automobilového průmyslu, ve kterém se používají epoxy-aminové adukty, které se protonují a následně katodickou polarizací naneseny na obrobek. Vytvrzení pak probíhá při vysoké teplotě (cca. 200 °C) blokovými izokyanáty. [12]

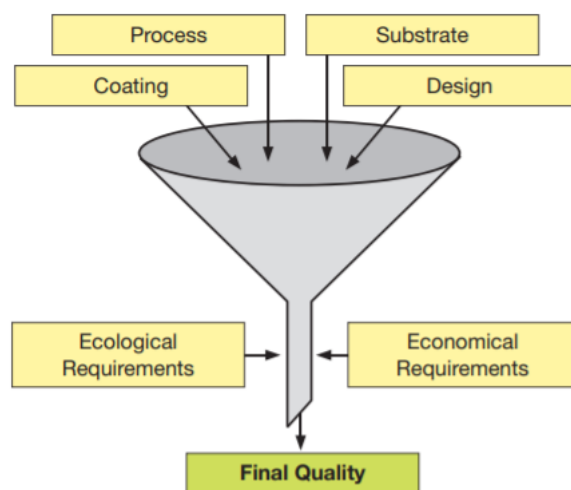


Obrázek 7: Světová spotřeba epoxidových pryskyřic v roce 2002[11]

Kromě dvou dominant – ochranných nátěrů a adheziv, existuje celá řada dalších aplikací, jako jsou výroba laminátu, tedy konstrukční prvky a další kompozitní materiály, elektrotechnické aplikace jako izolační materiál, barvy, dekorativní aplikace apod. [12]

## 2.4 Epoxidové ochranné nátěry

Výroba epoxidových ochranných nátěrů je velmi komplexní záležitost. Na nátěry nejsou kladeny požadavky pouze po chemické a mechanické stránce, ale také na estetickou, ekonomickou a ekologickou stránku. Je naprosto zřejmé, že ne vždy lze splnit všechny požadavky a je proto nutné vždy předem stanovit prioritní vlastnosti materiálu a vždy brát ohledy na vstupní a výstupní parametry výroby (Obr. 8).



Obrázek 8: Faktory určující kvalitu nátěru [13]

### 2.4.1 Teorie adheze

Adheze mezi ochranným nátěrem a substrátem, na který je nátěr aplikován, je nejdůležitější parametr posuzující kvalitu nátěru. Po aplikaci nátěru nesmí docházet vlivem stárnutí nebo

působení povětrnostních vlivů k odlupování nebo praskání. Ač se jedná o nejdůležitější ukazatel, je velmi obtížné kvalitu adheze kvantifikovat a jednotně popsat, protože jev adheze, tedy přídržnost mezi nátěrem a substrátem, je soubor hned několika interakcí, které se více nebo méně projevují. Jde zejména o mechanické vazby mezi nátěrem a substrátem, chemické vazby, slabé interlaminární síly (vodíkové můstky, Van der Waalsovy síly atd.)



Obrázek 9: Mechanická vazba nátěru k substrátu [14]

Při aplikaci nátěru na povrch substrátu hraje nejdůležitější roli mechanická vazba. Na Obr. 9 jsou znázorněny dva typy substrátů. Na příkladu A je znázorněn hladký povrch substrátu. Je zřejmé, že v tomto případě je adheze tvořena pouze slabými interlaminárními silami a pevnost takového spoje závisí na povrchové úpravě substrátu nebo speciálních úprav nátěru, které zahrnují například přídavek smáčedel.

Druhým příkladem (B) je podklad, který obsahuje póry a adhezní síly jsou tvořeny principem zámku a klíče. Je obecně dokázáno, že v tomto případě jsou adhezní síly největší. Je však potřeba brát v úvahu, že pórovitý povrch může být i nevýhodou. Ochranné nátěry jsou většinou viskózní látky se záměrně vytvořeným tixotropním charakterem, což znamená, že po nanesení nátěru, kdy přestane působit smykové namáhání, dojde k rapidní změně tokových vlastností a nátěr může přestat téct. Póry v substrátu by tak zůstaly nezaplněné a došlo by ke snížení adheze vlivem snížení stykové plochy. [14]

## 2.4.2 Složení epoxidových ochranných nátěrů

Matrici epoxidových nátěrů tvoří epoxidová pryskyřice a tvrdící činidlo, jak bylo uvedeno výše. Dalšími surovinami jsou plniva, která mají za úkol snížit výrobní cenu materiálu a v ideálním případě zlepšit mechanické vlastnosti materiálu. Dalším důležitým prekurzorem jsou ředidla. Ředidla jsou nízkoviskózní látky, kompatibilní s epoxidovým nátěrem, která mají za úkol snížit viskozitu nátěru a zlepšit tak zpracovatelnost. V některých případech snižují i výslednou cenu materiálu. V minoritním množství nátěry také obsahují aditiva, která upravují vlastnosti nátěru pro konkrétní typ aplikace a pigmenty, které plní estetickou funkci a další pomocné látky. Vždy se vše řídí potřebou konkrétní aplikace nátěru.

### 2.4.2.1 Reaktivní a nereaktivní ředidla

Běžně používané pryskyřice bisfenolového nebo novolakového typu jsou vysoce viskózní, těžce zpracovatelné kapaliny. Z toho důvodu se při výrobě nátěrů používají ředidla (viskozitní modifikátory). Důvodů, proč se do epoxidových pryskyřic přidávají modifikátory je hned několik. Hlavní důvod je snížení viskozity a zlepšení zpracovatelnosti a zvýšení úrovně plnění, zlepšení smáčivosti povrchu, snížení reakčního tepla a snížení nákladů na výrobu. Ředidla jsou hodnoceny dle jejich mísitelnosti s ředěným systémem, viskozity, bodu varu, míry vaporizace, bodu vzplanutí, chemické povahy, zápachu, toxicity a ceny. [15][16]

Reaktivní ředidla jsou nízkomolekulární deriváty epoxidových pryskyřic glycidilového typu. Reaktivní ředidla reagují stejným mechanismem jako epoxidové pryskyřice a při smíchání s tvrdidlem dojde k jejich zabudování do makromolekulární sítě a nemůže tak dojít k jejich volatilizaci během procesu stárnutí. Nevýhodou těchto reaktivních ředidel je však jejich cena, protože jsou mnohonásobně dražší než ředidla nereaktivní. Příkladem reaktivních ředidel je butyl glycidyl eter, neopentyl glycol diglicidyl eter, cresyl glycidyl eter a další. [15]

Nereaktivní ředidla jsou levnější alternativou reaktivních ředidel. Tyto ředidla se nezúčastňují vytvrzovací reakce. Během nanášení nátěrů dochází k jejich vypařování nebo zůstávají v materiálu poutány slabými silami, ze kterých dochází postupem času k jejich vytékání do ovzduší. Nejčastěji používanými nereaktivními ředidly jsou vyšší alkoholy, estery, ethery, ketony, chlorovaná rozpouštědla a vyšší uhlovodíky. [16]

Výběr vhodného rozpouštědla je v první řadě řízen parametrem rozpustnosti. Parametr rozpustnosti byl zaveden J. H. Hildebrandem a R. L. Scottem [17] a definovali jej jako druhou odmocninu z hustoty kohezní energie. Hustota kohezní energie je veličina, která vyjadřuje celkovou energii potřebnou pro zrušení všech intermolekulárních vazeb držících molekuly pohromadě. Hustotu kohezní energie lze matematicky vyjádřit jako podíl měřitelné energie vypařování  $E$  a molárního objemu látky  $V$ . V případě odpařitelného vzorku lze energii  $E$  nahradit výrazem popisující změnu molární výparné entalpie  $H_v$  při teplotě  $T$ . Uvedené vztahy jsou uvedeny v rovnici:

$$\delta = \sqrt{\frac{E}{V}} = \sqrt{\frac{H_v - RT}{V}} \quad (1)$$

kde  $R$  je univerzální plynová konstanta. Platí, že čím blíže jsou si parametr rozpustnosti rozpouštěné látky  $\delta_1$  a rozpouštědla  $\delta_2$ , tím je lepším rozpouštědlem. [16][18]

Nedostatkem parametru rozpustnosti dle Hildebranda a Scotta je fakt, že tento model nebere v úvahu asociace mezi molekulami jako jsou vodíkové můstky nebo polární interakce. Pro zpřesnění odhadů rozpustnosti tak byly zavedeny Hansenovy parametry rozpustnosti. Předpokladem tohoto modelu je, že celková energie vypařování kapaliny  $E$  se skládá ze tří hlavních interakcí mezi molekulami – disperzní síly ( $E_D$ ), interakce permanentních dipólů ( $E_p$ ) vodíkové můstky ( $E_H$ ). [19]

Disperzní síly vyjadřují nepolární interakce vycházející z atomárních sil a v případě alifatických uhlovodíků je tato síla rovna celkové energii. Energii vodíkových můstků lze obecně nazvat parametrem elektronové výměny a spadají sem tak všechny další mezimolekulární interakce, které nelze zařadit do prvních dvou skupin. Celkový parametr rozpustnosti je pak dán sumací jednotlivých parametrů rozpustnosti pro daný typ mezimolekulární interakce. [19]

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (2)$$

#### 2.4.2.2 Plniva

Plniva jsou pevné látky, které tvoří diskontinuální fázi v matrici, které zvětšují objem materiálu, snižují jejich cenu a zlepšují mechanické vlastnosti, případně chemické vlastnosti, zejména pak rázovou a abrazivní odolnost. [20]

Plniva se klasifikují podle základních kritérií, kterými jsou velikost a distribuce částic, tvar částic, chemická struktura povrchu částic, mechanické vlastnosti, elektrická a tepelná

vodivost, čistoty částic (složení příměsí), interakce částic s matricí, optické vlastnosti (schopnost kryvosti).

Výběr vhodného plniva záleží většinou na konkrétním typu aplikace. V případech, kdy na nátěr nejsou kladeny vysoké nároky po chemické a mechanické stránce, je hlavní důraz kladen na cenu, tedy aby byl výsledný materiál co nejlevnější. V takovém případě se volí nejlevnější plniva. Na druhou stranu jsou případy, kdy nátěr musí odolávat extrémním mechanickým a chemickým zatížením, výběr plniva pro takovýto případ se řídí účinkem na zlepšení těchto vlastností. Obecně se uvádí míra plnění od 10–45 %. Nicméně pokud to dovolují zpracovatelské podmínky a větší přídavek plniv nezhoršuje výsledné vlastnosti, může být tato horní hranice vyšší. [21]

Na trhu existuje celá řada plniv, většina jsou přírodního původu, které jsou pouze mechanicky upravená na požadovanou velikost. Některá plniva jsou uměle vyrobená nebo povrchově upravená pro ještě lepší adhezi nebo výsledné vlastnosti materiálu. Anorganické plnivo může být křemenná moučka, jemně mletý korund, baryt, pyrogenní silika, vápenec, mastek, kaolin, bentonit, karbid křemíku, oxid zinečnatý, oxid titaničitý. [21]

### 2.4.2.3 Pigmenty

Pigmenty jsou pevné anorganické nebo organické materiály, které propůjčují materiálu výslednou barvu. Kvalita pigmentu se posuzuje dle krycích schopností, inertnosti, stálosti, velikostí a tvarem částic. Od plniv se odlišují především množstvím, ve kterém se pigment dává. Pigmenty se dávají v daleko menší míře než plniva, neboť jsou dražší a není zapotřebí velkých množství, protože barevný efekt se projevuje i při menších dávkách. [22]

Tabulka 3: Příklady anorganických pigmentů [23]

Pigment	Barva
$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{BaMnO}_4$ , $\text{BaSO}_4$ , $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{CuCO}_3$	Modrá
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{FeO}(\text{OH})$ , $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,	Červená
$\text{FeO}(\text{OH})$ , $\text{PbCrO}_4$ , $\text{CdS}$ , $\text{BaCrO}_4$ ,	Žlutá
$\text{PbCrO}_4$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Zelená
$\text{TiO}_2$ , $\text{ZnO}$ , $\text{BaSO}_4$ , $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{PbCO}_3$ , $\text{CaCO}_3$ , $\text{Al}(\text{OH})_3$	Bílá
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ , C (grafit, saze), $\text{MnO}_2$	Černá

Anorganické pigmenty (Tab. 3) nepokrývají celou škálu barevnosti a bývají mnohdy příliš drahé. Z toho důvodu se začaly vyrábět pigmenty organické, které se získávají řízenou syntézou anebo úpravou přírodně vyskytujících se látek. Organické pigmenty jsou ve většině případů deriváty organických sloučenin, jako je chinon, antrachinon, xanthen, ftalokyanin, thiazol apod. [24]

### 2.4.2.4 Aditiva

Aditiva jsou látky přidávané v malém množství do nátěrů za účelem úpravy nebo zlepšení vlastností (například reologie). [25]

Hlavními složkami nátěrů je epoxidová pryskyřice, plnivo, pigment a diluent. V některých případech je tato základní formulace dostatečná a nevyžaduje další úpravy. V mnoha případech však nastávají situace, ve kterých je potřeba vlastnosti nátěru doplnit přidáním malých množství speciálních přísad – aditiv.

Přídavek aditiv do nátěru se projevu již při velmi malých dávkách a je potřeba vždy experimentálně stanovit optimální dávku, neboť při velmi malé dávce by se účinky aditiva nemusely projevit, a naopak při překročení optimálního dávkování by mohlo dojít k vyrušení pozitivního efektu působení aditiva. Důležité je také brát v potaz možnost ko-interakce aditiva s nátěrem jiným způsobem, než se očekává. [26]

Příkladem použití aditiv může být za účelem odstranění vzduchových bublin z vyrobeného nátěru, zlepšení dispergace plniva nebo pigmentu nebo zvýšení odolnosti proti UV záření. Vzduchové bubliny se do nátěru dostávají během výroby, kdy při míchání jednotlivých složek dochází ke strhávání vzduchu míchadlem. Velké bubliny zpravidla odchází samovolně, nicméně menší bubliny, vlivem vysoké viskozity nátěru nebo přítomností smáčedel, nejsou schopny samovolně odcházet. Z toho důvodu se přidává odpěňující aditiva, která jsou záměrně nekompatibilní s nátěrem. Tato odpěňující přísada pak difunduje do bublin, které pak spojuje, čímž exponenciálně vzroste tendence samovolné difúze k povrchu, kde se bublina destabilizuje vlivem povrchového napětí a dojde k uvolnění vzduchu do prostředí. Zpravidla se jedná o siloxany s dlouhým uhlovodíkovým řetězcem. [26]

Dispergační aditiva fungují na principu povrchově aktivních látek nebo stabilizaci náboje. Pigmenty a plniva se dodávají ve formě jemných prášků, které se mohou shlukovat a uzavírat do mezer vzduch a vlhkost, což by mohlo způsobit defekty ve finálním produktu. Povrchově aktivní látky snižují povrchové napětí mezi povrchem částic pigmentu nebo plniva a kapalného média, čímž se urychlí penetrace matrice do mezer mezi částicemi a dojde k jejich rozrušení. Při stabilizaci náboje se vytvoří na povrchu částic elektrická dvojvrstva, přičemž dojde k odpuzování částic se stejným nábojem a tím dojde ke stabilizaci. [26]

Většina látek podléhá degradaci vlivem působení UV záření, stejně tak i epoxidové nátěry nejsou příliš odolné vůči tomuto působení. Odolnost se dá zvýšit stericly bráněnými aminy (HALS), které zhášejí volné radikály změnou rezonanční struktury nebo přidávkem UV absorbérů, jako je acetylénová čerň nebo substituované hydroxybenzofenony, které tvoří ochranný filtr proti pronikání záření do nátěrů. Kombinací HALS s UV absorbéry lze dosáhnout synergického efektu a dosáhnout tak maximální odolnosti proti působení záření. [26][27]

### **2.4.3 Vlastnosti epoxidových ochranných nátěrů**

#### **2.4.3.1 Mechanické vlastnosti**

Vytvrzená epoxidová pryskyřice vykazuje pozoruhodné vlastnosti po mechanické stránce, což je důvodem rychlého rozvoje tohoto materiálu od počátku jeho první průmyslové výroby. Mechanické vlastnosti závisí především na typu pryskyřice, druhu tvrdidla a kvalitě zesílení, na kterou má vliv dodržení mísicího poměru a klimatické podmínky okolního prostředí. Výsledné mechanické vlastnosti materiálu jsou rovněž ovlivněny druhem a množstvím plniva, popřípadě ředidla. [28]

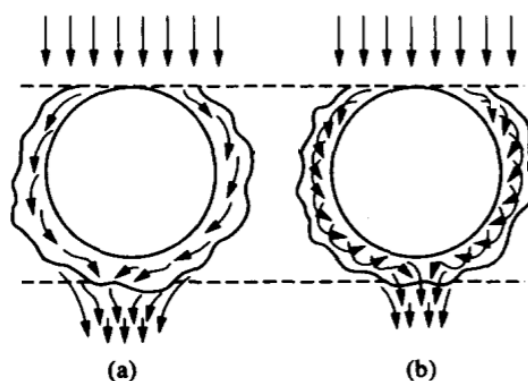
#### **2.4.3.2 Chemická odolnost**

Při mnoha aplikacích epoxidových pryskyřic je požadována výborná chemická odolnost, které se dosahuje u epoxidových systémů vytvrzených při vyšších teplotách. Některé aplikace však neumožňují zvýšení teploty vytvrzování a reakce tak probíhá při pokojové teplotě, čímž je chemická odolnost snížena vlivem nedokonalejšího zesílení. Na chemickou odolnost

epoxidových pryskyřic má vliv také, kromě chemického charakteru pryskyřice a tvrdidla, přítomnost a typ diluentu, plniva a pigmentu. [29]

Reaktivní i nereaktivní ředidla obecně zhoršují chemickou odolnost. Přídavek diluentů totiž zvyšuje flexibilitu výsledné polymerní sítě, čímž je difúze korozivních látek jednodušší. [29]

Pigmenty a plniva lze rovněž rozdělit na reaktivní a nereaktivní dle schopnosti interakce s korozivními látkami. Nereaktivní plniva a pigmenty ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , grafit, saze) jsou inertní vůči působení chemikálií a k jejich penetraci do epoxidové matrice dochází podél částic, čímž je difúze usnadněna a rychlost je řízena smáčivostí částic pryskyřicí. (Obr. 10a)



Obrázek 10: Difúze korozivních látek na rozhraní částice/matrice: (a) inertní částice; (b) reaktivní částice [30]

Reaktivní pigmenty nebo plniva ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) reagují s kyselinami za vzniku reakčních produktů (příslušné soli). Povrch částic je pak obalen těmito reakčními produkty, které retardují difúzi kyselin do objemu materiálu (Obr. 10b). Například, při použití oxidu hořečnatého (12 hm.%) jako plniva se sníží difúzní koeficient kyseliny octové do epoxidové pryskyřice téměř třikrát. [30]

Tabulka 4: Relativní chemická odolnost epoxidových pryskyřic dianového typu vytvrzené alifatickými aminy [29]

Chemikálie	Odolnost
25% Kyselina sírová	Dlouhodobá
15% Kyselina chlorovodíková	Dlouhodobá
5% Kyselina dusičná	Dlouhodobá
10% Kyselina fosforečná	Dlouhodobá
25% Kyselina octová	Neodolává
5% Kyselina octová	Krátkodobá
25% Kyselina mléčná	Neodolává
5% Kyselina mléčná	Krátkodobá
15% Hydroxid sodný	Dlouhodobá
5% Hydroxid sodný	Dlouhodobá
28% Hydroxid amonný	Dlouhodobá
10% Chlornan sodný	Dlouhodobá
Toluen	Krátkodobá
Trichloretylen	Neodolává
Chlormetan	Neodolává

Epoxidové pryskyřice obecně velmi dobře odolávají alkáliím, detergentům a některým anorganickým kyselinám. Obecně však nejsou inertní vůči organickým kyselinám a halogenovaným rozpouštědlům. Příklady odolnosti epoxidových pryskyřic vůči vybraným korozivním látkám jsou zobrazeny v Tab. 4. [29]

### 2.4.3.3 Objemová stálost

Objemové změny termosetových pryskyřic, ke kterým dochází během přeměny kapalných pryskyřic v rigidní makromolekulární síť, lze popsat jako kombinaci termálních účinků (expanze nebo kontrakce) a účinků chemických reakcí (smrštění). Chemické reakce, které vedou ke změně struktury materiálu a volného objemu, jsou spojovány se zánikem starých vazeb a formováním vazeb nových. Během tohoto procesu se mění vazebná délka, čímž dochází k objemovým změnám. Při vytvrzování epoxidových pryskyřic dochází k zániku slabých Van der Waalsových sil a tvorbě vazeb kovalentních. Objemové změny jsou spojovány s nežádoucími defekty, kterými jsou rozměrové nepřesnosti, povrchové vady nebo vznik zbytkových napětí, které vedou ke snížení mechanických vlastností a předčasnému selhání materiálu pod zatížením. [31]

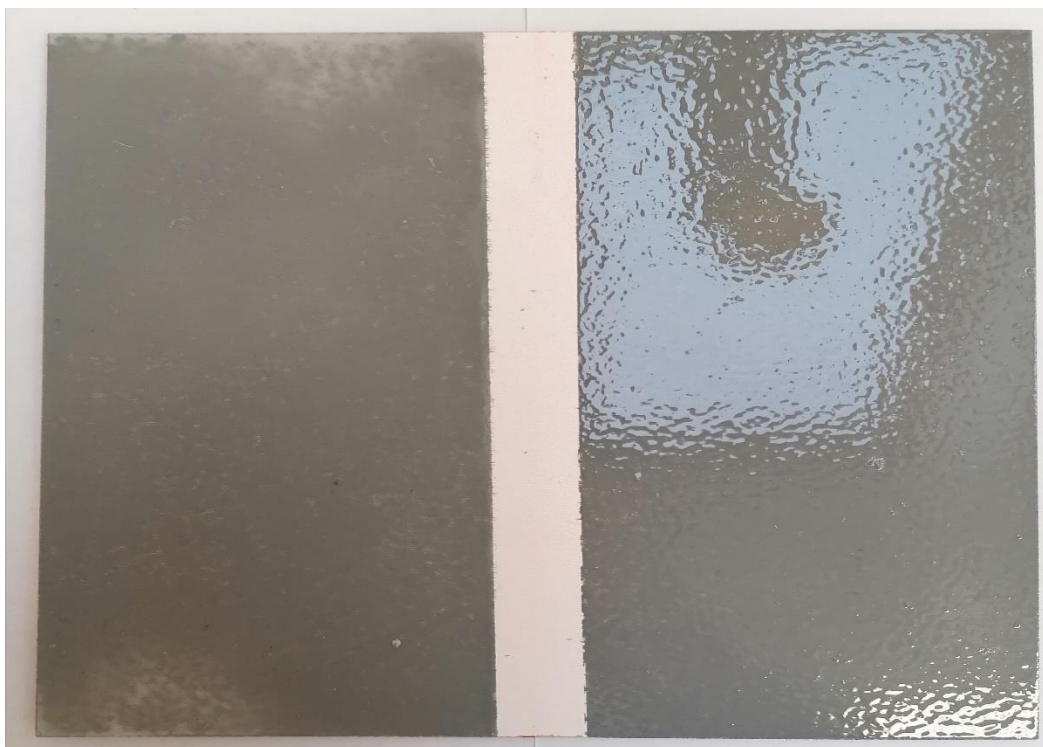
Míra objemového smrštění závisí především na chemické podstatě epoxidových pryskyřic a tvrdidel. Pro epoxidové pryskyřice se uvádí míra objemového smrštění v rozmezí 2-7 %. [31] Objemové smrštění lze minimalizovat přidávkem nadouvaděl (plniv), jako je například mikromletý korund. [32]

## 2.5 Karbamatace vícefunkčních aminů

Epoxidové pryskyřice jsou termosetické polymerní materiály tvořené makromolekulární rigidní sítí, která se skládá z hlavních stavebních bloků, kterými jsou epoxidová pryskyřice (prepolymer) a aminové tvrdidlo. Základní problematika technologie epoxidových nátěrů byla zmíněna výše v teoretickém úvodu této práce. Tato kapitola bude zaměřena na vedlejší reakci aminových tvrdidel během vytvrzovací reakce.

Vícefunkční aminy, používané jako tvrdidla pro epoxidové pryskyřice, jsou kapalné, hygroskopické látky, schopné absorbovat oxid uhličitý ze vzduchu. [33] Aminový karbamát, známý také jako aminový výkvět, je produkt reakce vícefunkčních aminů se vzdušnou vlhkostí a oxidem uhličitým. Touto reakcí vzniká krystalická látka, která je nekompatibilní a nerozpustná v epoxidovém nátěru. Vylučuje se na povrchu ochranného nátěru (Obr. 11), kde způsobuje řadu komplikací, jako je snížení adheze, změnu textury povrchu a celkově zhoršuje estetickou stránku produktu. Během zmíněné vedlejší reakce jsou spotřebovávány aminové funkční skupiny, čímž dojde k narušení stechiometrického poměru epoxidové pryskyřice a aminového tvrdidla. Míra změny stechiometrického poměru pak odpovídá změně mechanických vlastností.

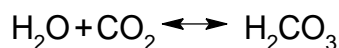
Reakce, vedoucí ke vzniku karbamátu je podmíněna několika faktory, především atmosférickými podmínkami, fyzikálními a chemickými vlastnostmi aminového tvrdidla, manipulací, skladováním a způsobem výroby epoxidových nátěrů. [34]



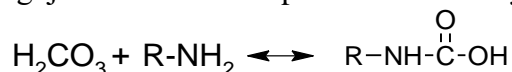
Obrázek 11: Epoxidový nátěr: vlevo zrání v humidních podmínkách a zvýšené koncentrace CO<sub>2</sub>; vpravo při laboratorních podmínkách.

### 2.5.1 Mechanismus vzniku karbamátu

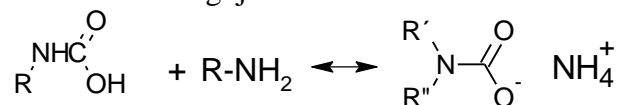
Mechanismus vzniku karbamátu lze rozdělit do tří kroků. V prvním kroku dochází k polarizaci oxidu uhličitého vzdušnou vlhkostí, dle rovnice:



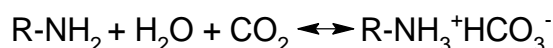
Vzniklá kyselina uhličitá reaguje s aminovou skupinou za vzniku kyseliny karbamové:



Kyselina karbamová je nestabilní a reaguje s dalším aminem za vzniku karbamátu:



V přítomnosti vyšší koncentrace oxidu uhličitého a vyšší relativní vlhkosti vzniká aminový hydrogenuhličitán:



Produkty těchto reakcí jsou bílé krystalické látky, nerozpustné v organických rozpouštědlech, ale rozpustné ve vodě za uvolnění aminu, který se poté může zúčastnit vytvrzovací reakce. Rozklad karbamátu na volný amin probíhá i při zvýšení teploty nad 80 °C. [35]

Důsledky zmíněné vedlejší reakce vedou ke snížení adheze až desetinásobně a klesá i rychlost reakce a stupeň konverze. [2]

Ačkoliv je v této práci vznik karbamátu diskutován a popisován jako nežádoucí, existují výzkumy a možné použití záměrně vytvořeného karbamátového aminového tvrdidla,

zaváděním suchého oxidu uhličitého do lineárních alifatických aminových tvrdidel. Při této reakci vzniká pevný, krystalický produkt, který se v této formě používá jako tvrdidlo pro pěnové epoxidové pryskyřice, kdy za zvýšené teploty nebo přidáním vody dojde k uvolnění volných aminových skupin a oxidu uhličitého, který vytvoří póry ve vzniklém polymerním materiálu a aminové skupiny se účastní síťovací reakce. Problémem těchto aplikací je však načasování uvolnění CO<sub>2</sub>. Pěnové epoxidové pryskyřice pak nalézají uplatnění v elektrotechnice, kosmonautice, námořní dopravě a letectví. [36]

### **2.5.2 Vliv atmosférických podmínek na vznik karbamátu**

Tvrdidla na bázi vícefunkčních aminů, které jsou nejrozšířenějšími tvrdidly, používané v průmyslu epoxidových pryskyřic, jsou hygroskopické látky, které velmi dobře absorbují CO<sub>2</sub> a vzdušnou vlhkost. V otevřeném prostoru (venkovní prostředí) je koncentrace CO<sub>2</sub> ve vzduchu přibližně 400 ppm [37]. V prostorech se zvýšenou lidskou aktivitou nebo při spalování paliv (zemní plyn, oxid uhelnatý) může být koncentrace mnohem vyšší. Při spalování dochází také ke vzniku vodní páry, která se ve špatně větrané místnosti může kumulovat a dosáhnout rosného bodu při poklesu teploty.

S klesající teplotou okolního prostředí rychlost polymerace klesá. Zpravidla s každým snížením teploty o 10 °C při vytvrzování se rychlost reakce sníží přibližně dvakrát [38]. Nižší rychlost reakce pak poskytuje více času a prostoru pro reakci tvrdidla na povrchu epoxidového systému s CO<sub>2</sub> a vodní parou vedoucí ke vzniku nežádoucího karbamátu.

Doposud nebyly přesně stanoveny podmínky, za kterých dochází ke vzniku karbamátu. Existuje však norma ČSN EN ISO 2812-3, pomocí které se stanovuje odolnost nátěrů vůči kapalinám za využití svého materiálu v prostředí s definovanou vlhkostí a teplotou. Tato norma určuje tedy odolnost vůči vodě, v případě kondenzující vlhkosti (z angl. water spotting).

### **2.5.3 Vliv tvrdidel na vznik karbamátu**

Náchylnost ke karbamataci přímo souvisí s chemickou strukturou aminových tvrdidel. Alifatické, případně cykloalifatické polyaminy jsou většinou hygroskopické látky s vysokou tenzí par, čímž jsou náchylnější k reakci se vzdušnou vlhkostí a oxidem uhličitým. Většina alifatických polyaminů jsou primárně určeny pro vysokoteplotní vytvrzování, nicméně použití (cyklo) alifatických polyaminů není výjimečné i při vytvrzování při pokojové teplotě (TETA, DETA, IPDA). [38]

S rostoucí délkou uhlovodíkového řetězce (butyl, hexyl, cyklohexyl, dodecyl) polyaminů klesá tenze par, jsou méně hygroskopické, méně rozpustné ve vodě a více stabilní, stejně jako jejich homology karbamátových solí. Použití vyšších polyaminů však není zárukou úplného zabránění karbamatace. Tyto vyšší polyaminy mohou obsahovat ve větší či menší míře volné aminové skupiny, které jsou schopny snadno tvořit karbamát. [39]

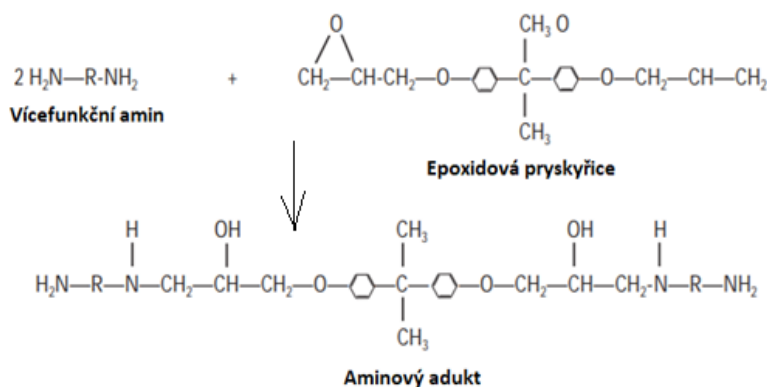
### **2.5.4 Vliv podmínek při zpracování**

K vedlejší reakci polyaminu s oxidem uhličitým a vlhkostí nemusí dojít pouze po aplikaci tenkého filmu na povrch materiálu. Ke vzniku karbamátu může dojít i během míchání epoxidu s tvrdidlem, kdy při vysokých rychlostech otáčení míchadla dochází ke strhávání vzduchu do kapalné směsi [40]. Případně vytvořený karbamát se může projevit difúzí na

povrch a změnou vzhledu nátěru nebo zůstane v objemu nátěru a projeví se až při kontaktu nátěru s vodou (tzv. water spotting). [12]

### 2.5.5 Možnosti prevence vzniku karbamátu

Jedním z nejjednodušších možností je použití aminových aduktů. Aminové adukty jsou nejrozšířenější skupinou aminových tvrdidel, používané pro prevenci vzniku karbamátu. Aminové adukty vznikají reakcí epoxidových pryskyřic s přebytkem tvrdidla, jako je zobrazeno na Obr. 12.

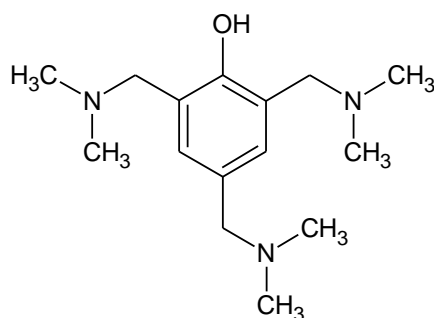


Obrázek 12: Reakční schéma syntézy aminových aduktů [4]

Ačkoliv výsledná směs stále obsahuje volné aminové skupiny, hygroskopicita celého systému je celkově snížena. Výhodou použití aduktů je mimo potlačení karbamatace také zvýšení korozivzdornosti a jsou stálejší. Nevýhodou je zvýšení viskozity celého systému a tím zhoršení zpracovatelských podmínek. Z toho důvodu se do systému musí přidávat diluent, ať už reaktivní nebo nereaktivní, které sníží rychlost vytvrzovací reakce, což v případě přítomnosti volných aminů, poskytuje dostatek času k zreagování těchto aminů s oxidem uhličitým a vlhkostí.

Používané vícefunkční aminy k přípravě aminových aduktů jsou nejčastěji isophoron diamin, diethylen triamin, triethylen tetramin, tetraethylen pentaamin, bis-paraaminocyklohexyl methan, 1,2-diamonicyklohexan. [4][41]

Rychlost reakce mezi epoxidovou pryskyřicí a aminovým tvrdidlem je významný faktor, který ovlivňuje náchylnost ke karbamataci. Jako možnost se tedy nabízí urychlení reakce přidávkem katalyzátoru. Nejběžněji používané urychlovače jsou na bázi fenolických terciárních aminů (Obr. 13). Příkladem komerčně používaného katalyzátoru je DMP-30 (2,4,6-tris(dimethylaminometyl)fenol).



Obrázek 13: Katalyzátor DMP-30 [42]

Urychlení reakce však není vhodné pro všechny aplikace. Při realizaci velkoplošných průmyslových podlah je častokrát vyžadována delší doba zpracovatelnosti a reakce polymerace se naopak záměrně zpomaluje. Z toho důvodu je potřeba najít takový způsob zamezení vedlejší reakce aminové tvrdidla, který nebude ovlivňovat rychlost reakce, nebude negativně ovlivňovat vlastnosti výsledného materiálu a bude univerzální pro všechny typy aplikací. Příkladem by mohlo být takové plnivo, které je schopno pevně vázat vodu i oxid uhličitý.

### 3 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Diplomová práce si klade za cíl zjistit podmínky, při kterých dochází k vedlejší reakci vícefunkčního aminu se vzdušnou vlhkostí a oxidem uhličitým a charakterizace vlivu vedlejší reakce na mechanické vlastnosti, stupeň vytvrzení a morfologii výsledného polymerního materiálu. Na základě výstupů z analýz bude navrženo a experimentálně ověřeno řešení prevence vzniku nežádoucího karbamátu. Ke splnění stanovených cílů je zvolen následující postup:

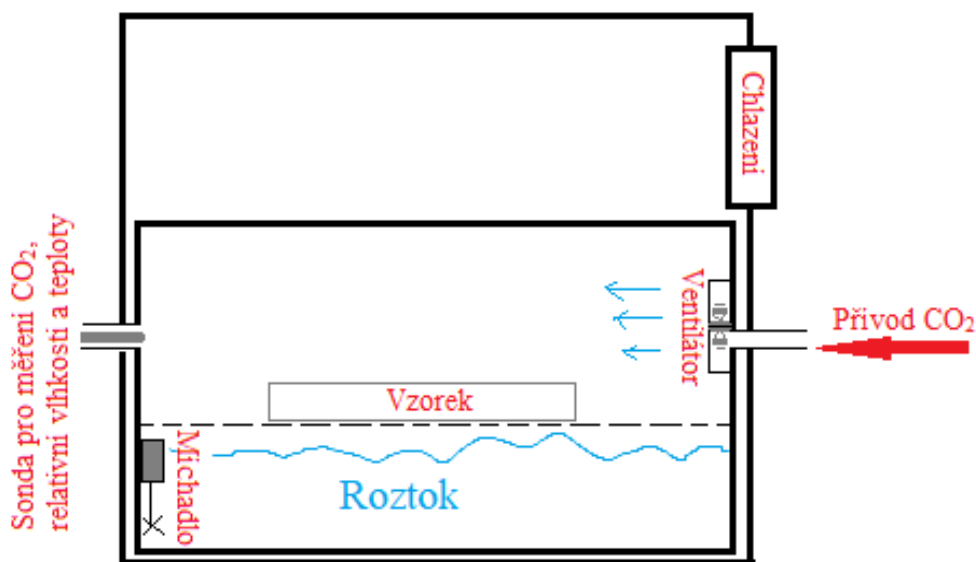
- Návrh a konstrukce prototypu klimatické komory pro definovanou atmosféru pro vytvrzování
- Příprava testovacích vzorků z vybrané epoxidové pryskyřice a aminového tvrdidla
- Kvantifikace degradace vícefunkčních aminů během procesu vytvrzování v humidních podmínkách v závislosti na změně mechanických vlastností, morfologie a kvalifikace povrchu a stupně konverze vytvrzování

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části je konstrukce klimatické komory a studium vlivu klimatických podmínek na vytvrzování epoxidové pryskyřice za použití instrumentálních metod a ověření navrhovaného způsobu prevence degradace.

### 4.1 Příprava vzorků

Jak bylo řečeno v úvodu této diplomové práce, sofistikovaná zařízení, která jsou schopná regulovat teplotu, relativní vlhkost a koncentraci oxidu uhličitého jsou velmi drahá a omezeně dostupná. Z toho důvodu byl sestrojen prototyp klimatické komory pomocí chladicího zařízení, ve kterém je umístěn hermeticky uzavíratelný plastový box o objemu 25 litrů, opatřený přívodním otvorem pro oxid uhličitý ze zásobní tlakové láhve a otvorem pro měření koncentrace oxidu uhličitého uvnitř boxu, relativní vlhkosti a teploty (Obr. 14). Cirkulace vzduchu uvnitř komory je zajištěna pomocí elektrického ventilátoru s rychlostí otáčení ventilátoru 1400 ot/min.



Obrázek 14: Prototyp klimatické komory

Hodnota relativní vlhkosti uvnitř komory je měněna pomocí roztoků, které jsou schopné vytvořit přesně definovanou vlhkost nad těmito roztoky (Tab. 5). Homogenita roztoků je zajištěna pomocí elektrického míchadla bez možnosti regulace otáček.

Tabulka 5: Roztoky kyselin a solí s odpovídající vlhkostí nad roztokem

Látka	Koncentrace	Dosažená vlhkost [%]
NaCl	5%	97 ± 3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20%	87 ± 3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30%	76 ± 3
CaCl <sub>2</sub>	Nasycený roztok	61 ± 3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40%	55 ± 3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	47%	45 ± 3

Atmosférické podmínky byly měřeny pomocí přístroje pro měření klimatických veličin *testo 440* a sondou CO<sub>2</sub> s vlhkostním a teplotním senzorem. Technické parametry přístroje jsou uvedeny v Tab. 6.

Tabulka 6: Technické parametry přístroje pro měření klimatických veličin

Veličina	Rozsah	Rozlišení	Přesnost
Teplota	0 do 50 °C	0,1 °C	± 0,5 °C
Vlhkost	5 do 95 %	0,1 %	± 3 %
Koncentrace CO <sub>2</sub>	0 do 10 000 ppm	1 ppm	50 ppm

Vzorky epoxidové pryskyřice byly připraveny smícháním složky A (epoxidová pryskyřice typu DGEBA) a B (vícefunkční amin) v mísicím poměru 1,7:1. Mísicí poměr byl vypočítán z poměru ekvivalentu epoxidových skupin (EEW) a ekvivalentu aktivních vodíků (AHEW) uvedených v technických listech použitých materiálů. Navážky jednotlivých složek byly váženy s přesností 1 mg. Po smíchání složky A a složky B v daném poměru byla směs odvakována a poté byla odlita zkušební tělesa o rozměrech 80×25×2 mm (š×v×h) a umístěny do klimatické komory, s definovanou relativní vlhkostí a koncentrací CO<sub>2</sub>>10000 ppm. Rovněž byly odlity referenční vzorky, které zrály v exikátoru při stejné teplotě (19±0,5) °C a 10% RH.

Vzorky aditivované Mannichovou bází byly připraveny smícháním složky A a složky B ve vypočítaném mísicím poměru 1,89:1. Mísicí poměr byl vypočítán z poměru ekvivalentu epoxidových skupin a ekvivalentu aktivních vodíků. AHEW směsi dvou tvrdidel byl vypočítán přes parciální zlomky:

$$AHEW_{směs} = \frac{m_{směsi}}{\frac{m_{tvrdidlo_1}}{AHEW_{tvrdidlo_1}} + \frac{m_{tvrdidlo_2}}{AHEW_{tvrdidlo_2}}} \quad (3)$$

Příprava zkušebních těles probíhala stejným způsobem jako v předchozím bodě a vzorky byly exponovány maximální relativní vlhkostí, tj. 97 %. Rovněž byly připraveny referenční vzorky, které zrály při stejné teplotě a relativní vlhkosti 10 %.

Vzorky se sikativem byly připraveny stejným způsobem jako v prvním bodě této kapitoly. Po smíchání pryskyřičné části s tvrdidlem bylo do směsi přidáno 12 hm.%, technicky hašeného vápna (navážka vztažena na hmotnost epoxidové matrice). Vzorky byly exponovány maximální relativní vlhkostí 97 % a rovněž byly odlity referenční vzorky.

Aditivace oxazolidinem byla provedena u stejné směsi, připravené shodným způsobem jako v bodě jedna tohoto odstavce, v množství 4 hm.% z navážky tvrdidla. Vzorky poté byly exponované při maximální relativní vlhkosti 97 %. Pro srovnání byly vyrobeny vzorky, které zrály při stejné teplotě, ale minimální relativní vlhkosti 10 %.

Pro FTIR a UV-VIS analýzu byl připraven referenční vzorek karbamátu. Do 300ml kádinky bylo nalito přibližně 50 ml tvrdidla, do kterého se nechal probublávat oxid uhličitý po dobu 48 hodin. Do reakční nádoby bylo přidáno 25 ml acetonu, směs byla promíchána a přefiltrována. Produkt na filtračním papíře byl znovu převeden do kádinky, bylo přidáno 20 ml acetonu a suspenze byla znovu přefiltrována. Tento proces byl zopakován celkem třikrát. Přechištěný bílý krystalický produkt byl vysušen při laboratorní teplotě do konstantní hmotnosti. Výtěžnost reakce byla přibližně 12 %.

## Reaktanty

V experimentu byla použita bezbarvá, středně viskózní epoxidová pryskyřice, bez obsahu ředidla, typu DGEBA (diglycidil ether bisfenolu A) s komerčním názvem Epikote 828. Vlastnosti deklaruje výrobce v technickém listu produktu a jsou uvedeny v Tab. 7.

Tabulka 7: Vlastnosti epoxidové pryskyřice

Vlastnost	Hodnota
Epoxidová ekvivalentní váha (EEW)	184-190 g/eq
Viskozita při 25 °C	12-14 Pa.s
Hustota	1160 kg/m <sup>3</sup>
Početně střední molární hmotnost	≤ 700

Jako tvrdidlo byl použit modifikovaný cykloalifatický polyamin (Isophoron diamin), s obsahem nereaktivního ředidla, určený především pro vytvrzování při pokojové teplotě. Vlastnosti tvrdidla jsou uvedeny v Tab. 8.

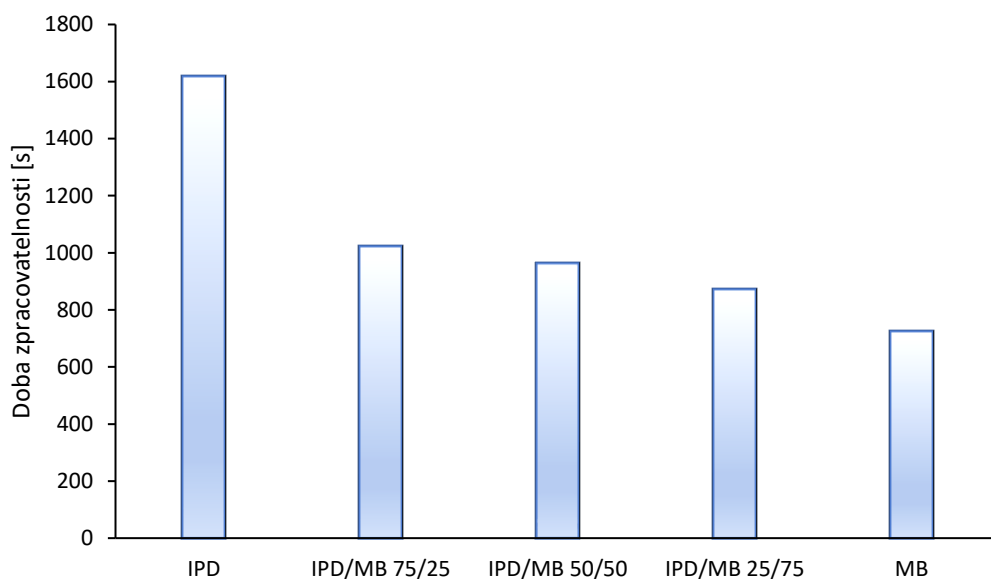
Tabulka 8: Vlastnosti aminového tvrdidla

Vlastnost	Hodnota
Ekvivalentní hmotnost aktivního vodíku (AHEW)	110 g/eq
Viskozita při 25 °C	3-5 Pa.s
Bod gelace při 25 °C (150g směs)	50 min
Pevnost v tlaku (s pryskyřicí YD 128)	54 MPa
Pevnost v tahu (s pryskyřicí YD 128)	36 MPa

Tvrdidla na základu Mannichovy báze (MB) jsou fenolické vícefunkční sekundární nebo terciární aminy, které jsou schopné účastnit se reakce vytvrzování a díky přítomnosti hydroxylové skupiny katalyzují průběh vytvrzování. Proto jsou MB tvrdidla vhodná především pro vytvrzování při nízkých teplotách nebo v prostředí zvýšené vlhkosti, vůči které jsou tolerantní [4]. Vlastnosti použitého tvrdidla tohoto typu jsou uvedeny v Tab. 9. V práci je MB použita pouze k modifikaci tvrdidla typu IPDA. Poměr, mezi tvrdidlem IPDA a MB byl určen na základě doby zpracovatelnosti (pot-life). Výsledky jsou uvedeny na Obr. 15.

Tabulka 9: Vlastnosti tvrdidla typu Mannichova báze

Vlastnost	Hodnota
Ekvivalentní hmotnost aktivního vodíku (AHEW)	75 g/eq
Viskozita při 25 °C	0,3-0,6 Pa.s
Bod gelace při 25 °C (150g směs)	15 min
Pevnost v tlaku (s pryskyřicí DGEBA)	102 MPa
Pevnost v tahu (s pryskyřicí DGEBA)	46 MPa
Pevnost v ohybu (s pryskyřicí DGEBA)	74 MPa



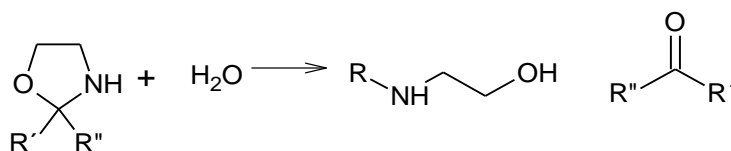
Obrázek 15: Vliv množství přídavku MB na dobu zpracovatelnosti

Pro potlačení reakce vlhkosti a oxidu uhličitého s tvrdidlem bylo použito stavební hašené vápno EN 459-1 CL 90-S od firmy Vápenka Čertovy schody a. s. Chemické složení a zrnitost tohoto vápna je uvedena v Tab. 10.

Tabulka 10: Základní charakteristiky použitého sikaiva

Základní charakteristiky	Vlastnost
CaO + MgO	≥ 90 %
MgO	≤ 5 %
CO <sub>2</sub>	≤ 4 %
Volné vápno	≥ 80 %
Jemnost, zbytek hmotnosti 0,2 mm	≤ 2 %
Jemnost, zbytek hmotnosti 0,09 mm	≤ 7 %
Obsah volné vody	≤ 2 %

Oxazolidiny, resp. oxazolany (dle UIPAC), jsou pětičlenné heterocyklické (dusík/kyslík) sloučeniny, které jsou schopné přednostně reagovat s vodou. K uvedenému účelu byl použit 3-Butyl-2-(1-ethylpentyl)oxazolidin, jehož reakce se vzdušnou vlhkostí vede k hydrolyze dle schématu uvedeného na Obr. 16, čímž je reakce vytvrzovaného systému s vodou. [43]



Obrázek 16: Reakční schéma hydrolyzy oxazolanu [43]

## 4.2 Statické namáhání v ohybu

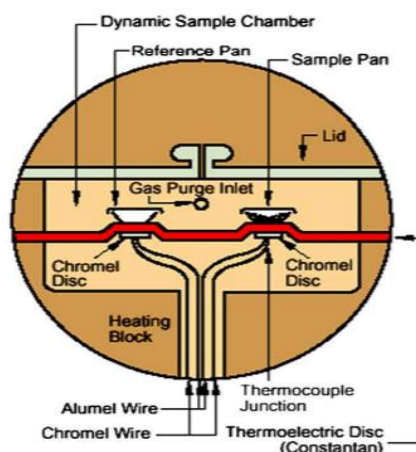
Stanovení ohybových vlastností materiálu, tj. modul pružnosti v ohybu, pevnost v ohybu, patří mezi krátkodobé statické zkoušky. Výsledky těchto zkoušek jsou pro velmi důležité parametry, které předepisují použitelnost daného konstrukčního materiálu, který je pod ohybovým zatížením. K ohybovým zkouškám se používají tělesa ve tvaru hranolu, která se umístí na dvě podpěry s předepsaným rozpětím podpěr. Síla působící na těleso potom působí ve středu mezi dvěma podpěrami (tzv. třibodový ohyb) anebo je rozdělena na dvě stejné velké síly působící v určité vzdálenosti od podpěr (tzv. čtyřbodový ohyb).

V této práci byly měřeny vzorky o rozměrech 80×25×2 mm na přístroji ZWICK Z 01, ZwickRoell. Modul pružnosti v ohybu byl stanovován dle normy ČSN EN ISO 11357-5 a vyhodnocen pomocí softwaru tohoto zařízení. [44]

## 4.3 Diferenční skenovací kalorimetrie

Kalorimetrie je věda, která se zabývá měřením tepla, které se za konstantního tlaku absorbuje nebo uvolňuje, jako důsledek chemické, fyzikální nebo biologické přeměny materiálu při ohřevu nebo chlazení. Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) je termo-analytická metoda, při které se měří změna tepelné energie na základě rozdílů příkonů potřebných na ohřev vzorku a referenční látky v závislosti na teplotě nebo času. Diferenční kompenzační tedy znamená, že dochází k vyrovnávání rozdílů tepelné energie, mezi vzorkem a srovnávacím (referenčním) materiálem. Měření je prováděno pod inertní atmosférou, za konstantního ohřevu nebo chlazení.

Existují dva typy kalorimetrů, a to DSC kalorimetr s kompenzací výkonu, kdy se měří tepelný tok potřebný pro udržení stavu teplotní nuly mezi vzorkem a standardem nebo DSC kalorimetr s tepelným tokem, který měří teplotu vzorku a referenčního materiálu, přičemž obě látky jsou umístěny ve stejné cele (Obr. 17). Tepelný tok je poté vypočten z rozdílů jejich teplot.



Obrázek 17: Schéma kalorimetru s tepelným tokem

Výstupem z měření je závislost tepelného toku na teplotě nebo času, DSC křivka. Pokud nedochází k entalpickým změnám, je rozdíl tepelných toků vzorku a referenčního materiálu nulový, tedy má konstantní hodnotu a na výstupním grafu se projeví rovnou základní čarou. Pokud dojde k nějaké entalpické přeměně, projeví se jako odchylka od základní čáry. Tímto

způsobem lze studovat entalpické změny jako jsou tání, krystalizace, teplota skelného přechodu, vypařování, tání, vytvrzování, síťování a další. [46]

Vytvrzování epoxidových pryskyřic je exotermní proces a při DSC měření se tedy projeví odchylkou od základní čáry DSC křivky. Této skutečnosti lze využít pro zjištění stupně konverze vytvrzované epoxidové pryskyřice.

Pomocí DSC analýzy byl zjišťován stupeň konverze referenčních vzorků epoxidových pryskyřic a vzorků vytvrzovaných pod atmosférou s rostoucí relativní vlhkostí a zvýšenou koncentrací oxidu uhličitého po dobu 3 dnů, dle normy ČSN EN ISO 11357-5 [47], stanovení zbytkového exotermního reakčního tepla matrice. Měření bylo provedeno na DSC kalorimetru *Discovery*, TA Instruments. Měření bylo prováděno pod inertní atmosférou dusíku, o průtoku 70 ml/min za následujícího modulovaného teplotního režimu (TMDSC) – teplota na -50 °C po dobu 1 minuty, ohřev na teplotu 220 °C rychlostí ohřevu 2,5 °C/min. Fázové přechody byly měřeny v isotermním módu s amplitudou 0,3 °C, doba amplitudy 5 minut. Následně chlazení na pokojovou teplotu vzduchem. Hmotnost vzorků, dle normy, 5-10 mg. Stupeň konverze byl vypočítán dle vztahu:

$$\alpha = 100 \% - \left( \frac{H_{\text{dovytvrzení}} \left( \frac{J}{\text{mol}} \right)}{H_{\text{vytvzování}} \left( \frac{J}{\text{mol}} \right)} \cdot 100 \% \right) \quad (4)$$

#### 4.4 Konfokální laserová rastrovací mikroskopie

Konfokální laserová rastrovací mikroskopie (CLSM) je optická kombinovaná zobrazovací technika, kdy se k zobrazení povrchu objektu využívá optické soustavy čoček a bodového rastru laserového monochromatického paprsku. Konfokální optika je systém, kde v místě, které je opticky sdružené s polohou zaostření umístěna clona se štěrbinou, která odstraňuje světlo přicházející z míst, mimo polohu zaostření. Díky tomu se část, kde bylo světlo na vzorku odstraněno, zcela zatemní a prostorový vzorek je možné rozdělit na optické řezy, tedy snímat roviny zaostřených bodů. Softwarovým složením optických řezů pak vznikají výškové obrazy. Rozlišovací schopnost této mikroskopické metody je 120 nm. [48]

Pomocí CLSM byl studován povrch epoxidových pryskyřic, vytvrzovaných pod atmosférou s rostoucí relativní vlhkostí a zvýšenou koncentrací oxidu uhličitého po dobu 3 dnů. Povrch byl sledován v reflexním módu pomocí konfokálního laserového rastrovacího mikroskopu *LEXT OLS 3000*, Olympus.

#### 4.5 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

Každá molekula vykonává několik pohybů, mezi které patří i rotační a vibrační pohyby. Pokud dojde k absorpci IR záření vzorkem, dojde ke změně rotačně-vibračního stavu. K absorpci dojde při ozáření molekuly takovým zářením, jehož energie je rovna energetickému rozdílu dvou vibračních stavů. Projeví se však pouze takové přechody, při kterých dojde k absorpci kvanta energie a změně dipólového momentu.

Pomocí IR spektrometrie je možné měřit vzorky všech skupenství. Měření může být v módu transmisním nebo v módu odrazu (ATR). Výstupem měření je IR spektrum, tedy závislost absorpce nebo transmitance na vlnočtu, které však není spojité, ale je tvořeno

souborem diskrétních pásů, které slouží ke kvalifikaci a kvantifikaci studovaného materiálu. [49]

Na vzorcích epoxidových pryskyřic, vytvrzovaných pod atmosférou s rostoucí relativní vlhkostí a zvýšenou koncentrací oxidu uhličitého po dobu 3 dnů, byla provedeno FTIR analýza pro důkaz přítomnosti degradačního produktu. Měření bylo provedeno na přístroji *Tensor 27*, TA Instruments, v módu odrazu (ATR), v spektrálním rozsahu 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ , s rozlišením 4  $\text{cm}^{-1}$  a počtem skenů 32. Před každým měřením bylo měřeno pozadí na čistém diamantovém krystalu.

Standartní látka karbamátu, připravená v odstavci 4.1, byla měřena za stejných podmínek.

## 4.6 UV-VIS spektroskopie

Ultrafialovo-viditelná spektroskopie se řadí mezi absorpční spektrální analytické metody. Absorbováno molekulami je elektromagnetické záření v intervalu 200-800 nm. Pokud dojde k absorpci elektromagnetického záření molekulou, dojde k excitaci valenčních elektronů, které jsou součástí molekulových orbitalů. Výsledná spektra jsou spojitá, tedy pásová, neboť u valenčních elektronů, které jsou součástí molekulových orbitalů je nutné brát v úvahu, kromě elektronových hladin i vibrační a rotační energetické podhladiny.

Jednoduchost, rychlost, citlivost, experimentální nenáročnost jsou parametry, díky kterým jsou absorpční spektrální metody široce využívány, především v detektorech různých separačních metod, kde slouží ke kvalifikaci neznámé látky nebo určení koncentrace známé látky.

Určování koncentrace známé látky, pomocí absorpčních technik, byl odvozen Lambert-Beerův zákon:

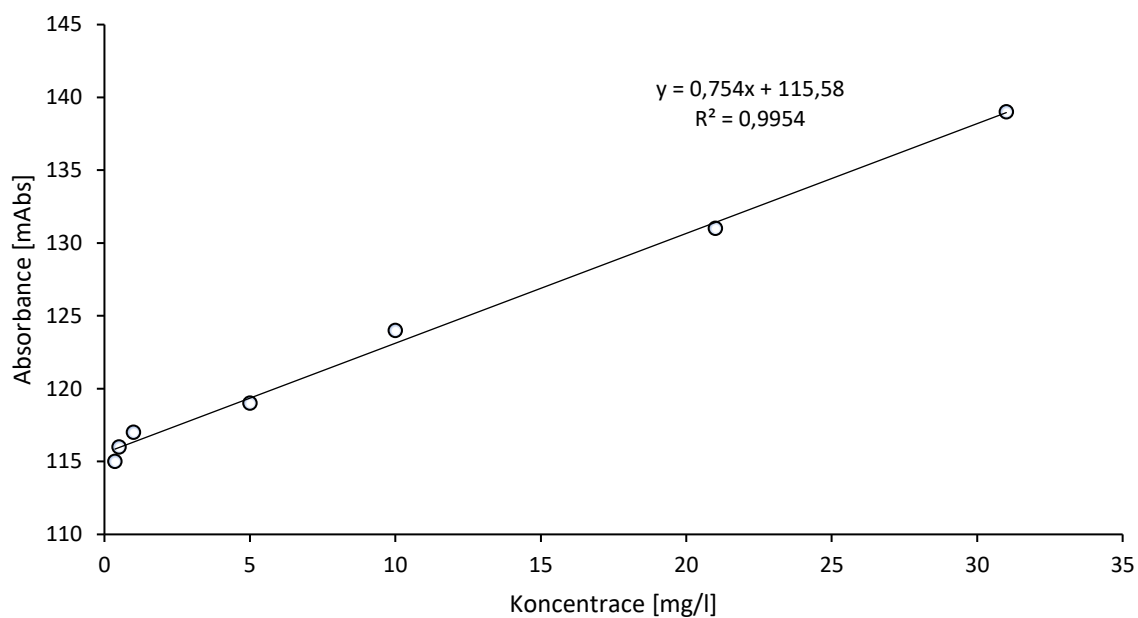
$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (5)$$

kde  $\varepsilon$  = Molární absorpční koeficient [ $\text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ],  $A$  = absorbance,  $c$  = molární koncentrace [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ],  $l$  = délka kyvety [cm]. Lambert-Beerův zákon tedy popisuje závislost absorbance na koncentraci, který platí pouze pro zředěné roztoky. Při průchodu záření, je část tohoto záření pohlcena vzorkem a zbytek zkoumaná látka propouští, míra absorbovaného, resp. transmittovaného záření pak odpovídá koncentraci látky. [49]

Pomocí UV-VIS spektrofotometru (*PC 22*, Lovibond) a připravené standardní látky karbamátu (příprava viz 4.1) byl kvantifikován karbamát vzniklý na povrchu vzorků, během procesu zrání v klimatické komoře. Pomocí standardní látky karbamátu byla vytvořena kalibrační řada s roztoky o koncentraci 0,36; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 21,0; 31,0 mg/l. Tyto roztoky byly obarveny indikátorem bromthymolová modř (0,1 g v 100 ml 20% etanolu) a následně byla změřena absorbance těchto kalibračních roztoků při vlnové délce 605 nm (Obr. 18).

U vzorků exponovaných vlhkostí a oxidem uhličitým byla provedena extrakce karbamátu z povrchu vzorků do vodného prostředí při zvýšené teplotě 50 °C, po dobu 30 minut. Alkalický výluh byl poté ochlazen na laboratorní teplotu, kvantitativně převeden do 100ml odměrné baňky a doředěn po rysku na 100 ml. Roztok byl poté obarven indikátorem bromthymolová modř a byla měřena absorbance. Z kalibrační řady, resp. lineární regrese této závislosti byla vypočítána koncentrace karbamátu. Měření exponovaných vzorků bylo provedeno celkem třikrát. Výsledná absorbance je průměrem těchto tří měření.

Sestrojená kalibrační řada vykazovala poměrně vysoký koeficient spolehlivosti (99,54 %), nejistota tohoto měření tedy odpovídá 0,46 % a s takovou přesností byly vypočítané koncentrace karbamátu na povrchu vzorků. Koncentrace karbamátu na povrchu exponovaných vzorků byla vypočítána pomocí lineární regrese kalibrační řady.



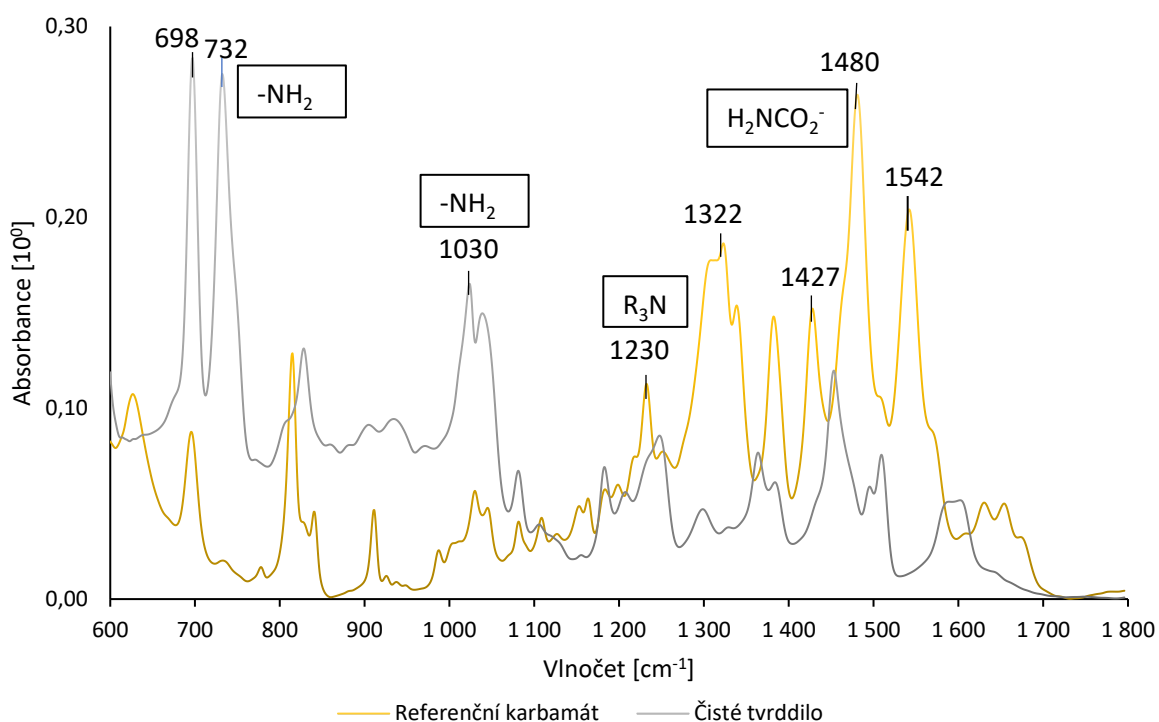
Obrázek 18: Závislost koncentrace na absorbanci

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Strukturální a mikroskopická identifikace karbamátu na povrchu epoxidové pryskyřice

Ve FT-IR spektru tvrdidla, použitého v tomto experimentu, jsou silné absorpční pásy při vlnočtu  $698\text{ cm}^{-1}$  a  $732\text{ cm}^{-1}$ , kterým byla přiřazena primární aminová funkční skupina. Stejně jako absorpční pás při vlnočtu  $1030\text{ cm}^{-1}$ . V FT-IR spektru připraveného karbamátu je patrná změna intenzity detekovaných absorpčních pásů. Absorpční pás při vlnočtu  $698\text{ cm}^{-1}$  již není tak výrazný a při  $732\text{ cm}^{-1}$  došlo téměř jeho vymizení, což potvrzuje teorii vzniku karbamátové soli, v přítomnosti  $\text{CO}_2$  a zvýšené vlhkosti mechanismem spotřebování volných aminů (viz kapitola 2.5.1).

Absorpční pásy, které by mohly odpovídat karbamátové soli byly hledány v rozdílu FT-IR spekter čistého aminového tvrdidla a připraveného karbamátu. Rozdíly v těchto dvou spektrech jsou v oblasti vlnočtů  $1300\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  (Obr. 19), čemuž bylo přiřazeno výskyt částí karbamátu amonného, což podporuje výzkum Blaina a kol. [50]. Autoři v citovaném článku také přiřadil absorpční pásy v oblasti  $2500\text{ cm}^{-1}$  funkční skupině  $\text{NH}_3^+$ , jako součástí karbamátové soli, nicméně v žádném získaném IR spektru nebyl tento pás přítomen. Dále jsou proto hodnoceny pouze absorpční pásy v oblasti vlnočtů  $1300\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ .



Obrázek 19: FT-IR spektrum aminového tvrdidla a připraveného karbamátu

Ve FT-IR spektru vytvrzených vzorků oproti FT-IR spektru čistého tvrdidla přibýly výrazné absorpční pásy v oblasti vlnočtů  $1180\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ . Pás při vlnočtu  $1040\text{ cm}^{-1}$

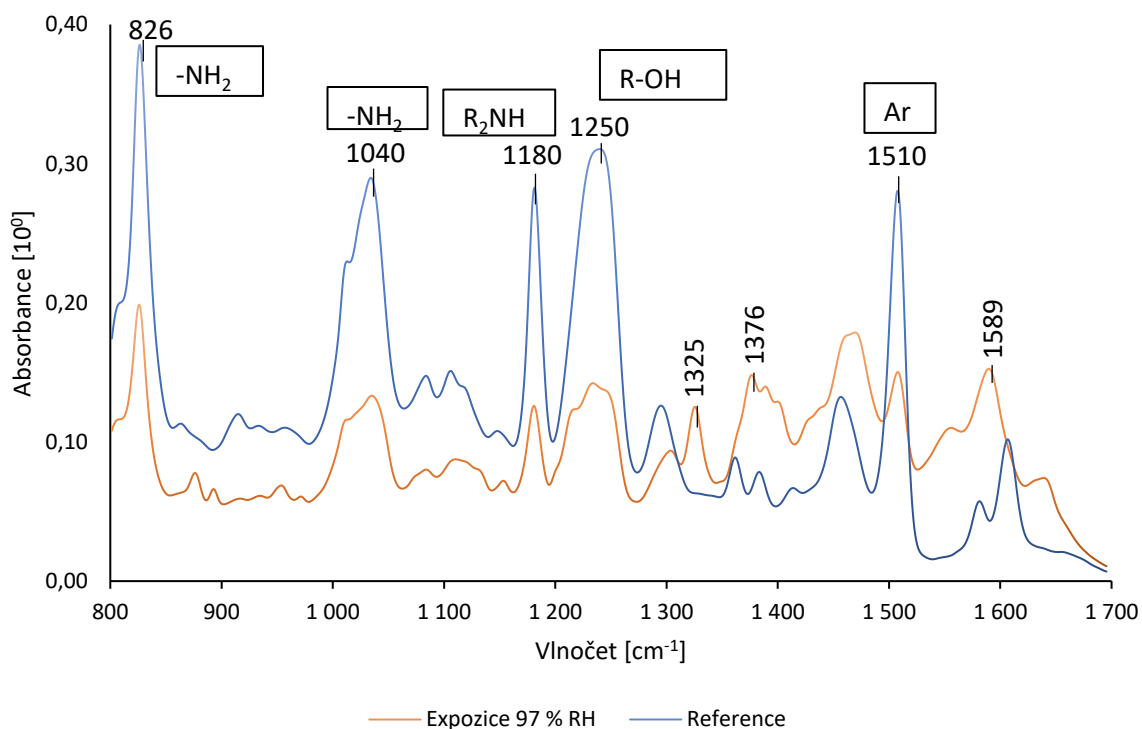
odpovídá vibraci primární aminové funkční skupiny, jako tomu bylo ve FT-IR spektru čistého tvrdidla. Při vytvrzování epoxidové pryskyřice, tedy při reakci volných aminů s epoxidy dochází k otevření oxiranové skupiny a vznik hydroxylových skupin. S největší pravděpodobností tedy absorpční pásy v rozmezí vlnočtů  $1180\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$  přísluší hydroxylové funkční skupině nebo došlo k posunu vlnočtu z  $1030\text{ cm}^{-1}$  na  $1040\text{ cm}^{-1}$  oproti FT-IR spektru čistého aminového tvrdidla, jelikož mohou být primární nezreagované aminy zabudovány v polymerní síti, čímž jsou ovlivněny jejich rotace a vibrace.

Vlnočtu  $1180\text{ cm}^{-1}$  byla přiřazena funkční skupina sekundárního aminu a vlnočtu  $1250\text{ cm}^{-1}$  byla přiřazena hydroxylová funkční skupina, což jsou funkční skupiny, které v materiálu vznikají během procesu vytvrzování.

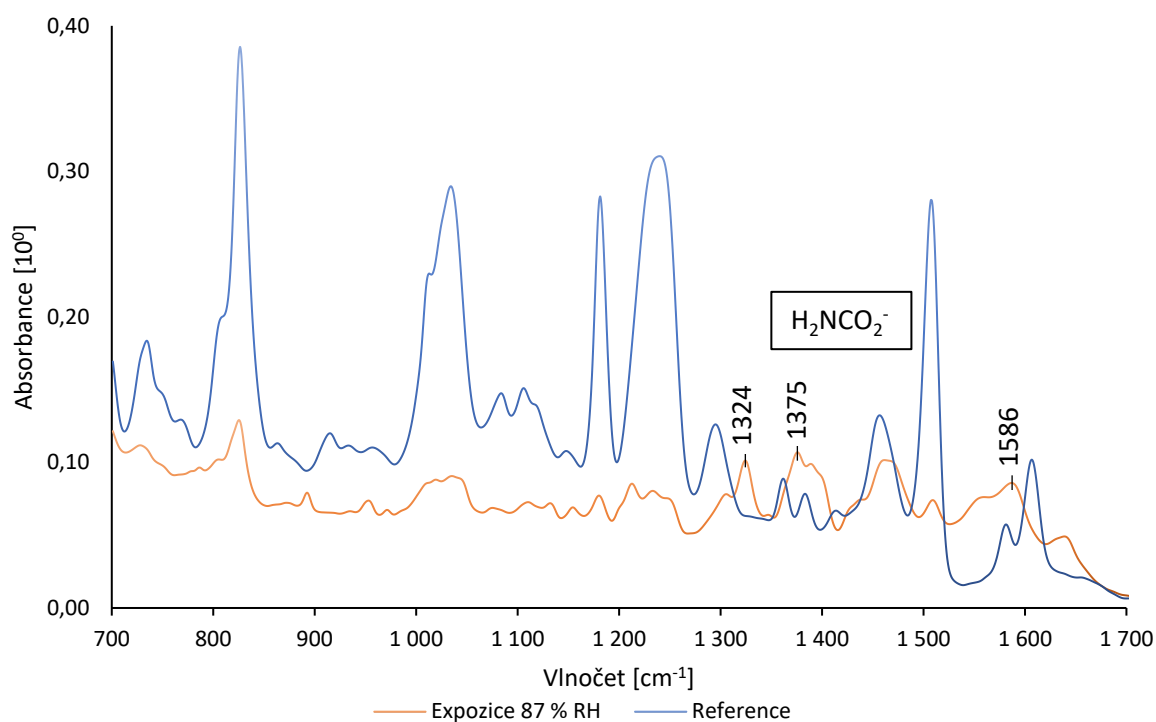
Při expozici relativní vlhkosti 97, 87 a 75 % (Obr. 20, 21, 22) došlo stejně jako u vzorku připraveného karbamátu k minimalizaci intenzity absorpčního pásu při vlnočtu  $732\text{ cm}^{-1}$ , který odpovídá nezreagovaným primárním aminům, tedy se předpokládá spotřeba těchto aminů k reakci na vznik karbamátu, v případě exponovaného vzorku. V případě referenčního vzorku byly tyto aminy pravděpodobně spotřebovány při reakci s epoxidy, protože v oblasti vlnových délek  $1300\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  nebyly nalezeny intenzivní absorpční pásy, které by mohly příslušet karbamátu.

Intenzita absorpčních pásů v rozsahu vlnočtů  $1300\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ , příslušející karbamátové soli, byla nejvyšší při expozici 75 %, což způsobilo odchylku trendu klesající intenzity absorpčních pásů karbamátu s klesající relativní vlhkostí. Důvodem odchylky je pravděpodobně analýza v místě vzorku, exponovaného 75 % relativní vlhkostí, s největší koncentrací karbamátu.

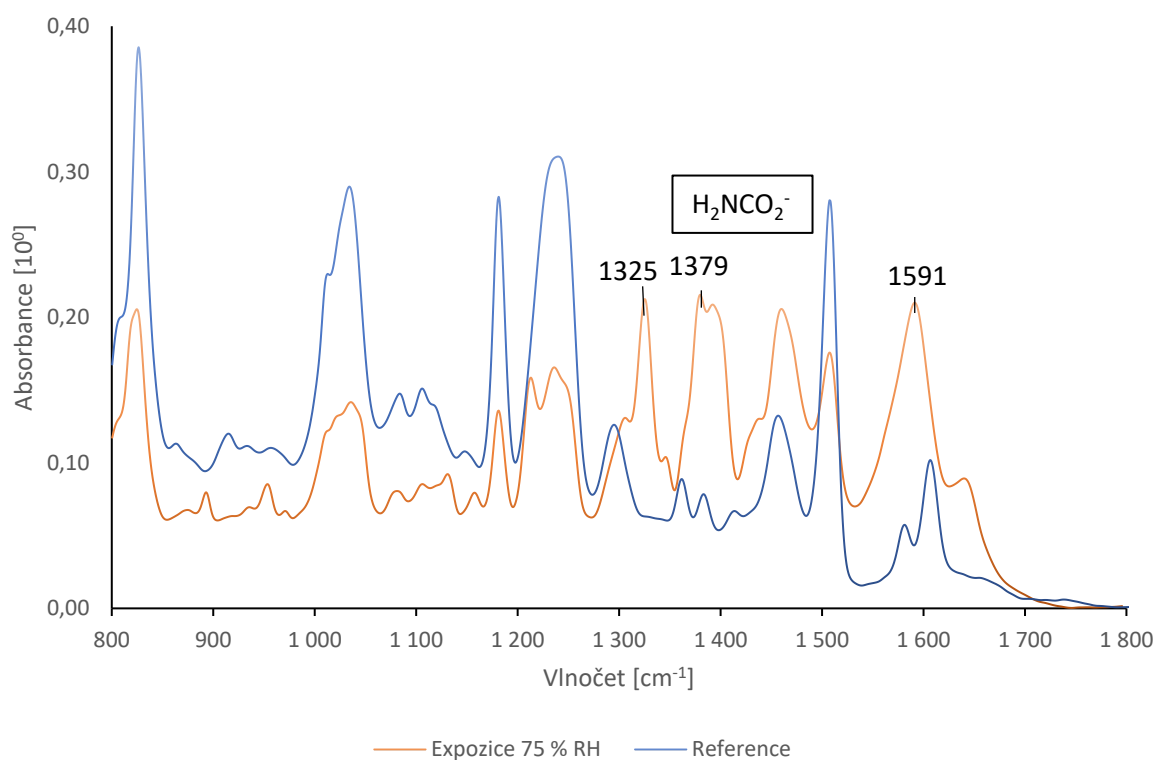
Vzorky exponované relativní vlhkostí 61, 55 a 44 % relativní vlhkostí nevykazovaly odchylky ve FT-IR spektrech od referenčních vzorků (Obr. 23), tedy nebyla zjištěna přítomnost karbamátu.



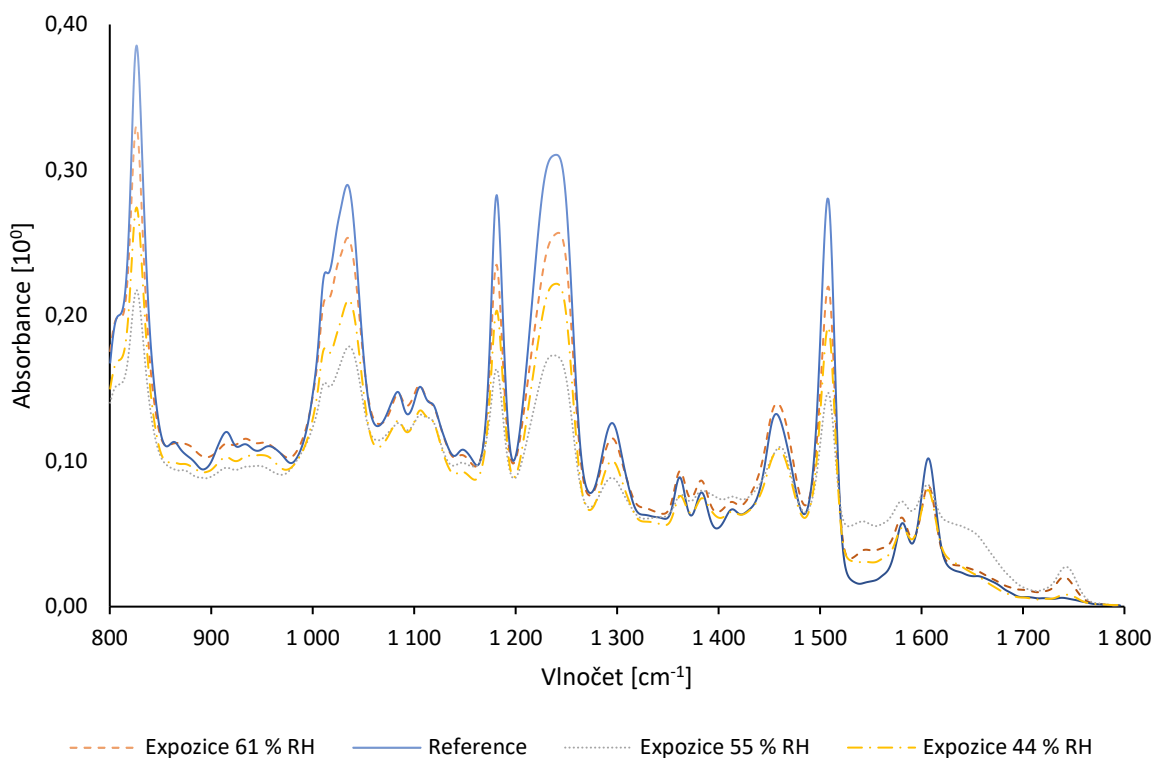
Obrázek 20: FT-IR spektrum referenčního a exponovaného vzorku 97 % RH



Obrázek 21: FT-IR spektrum referenčního a exponovaného vzorku vlhkosti 87 % RH

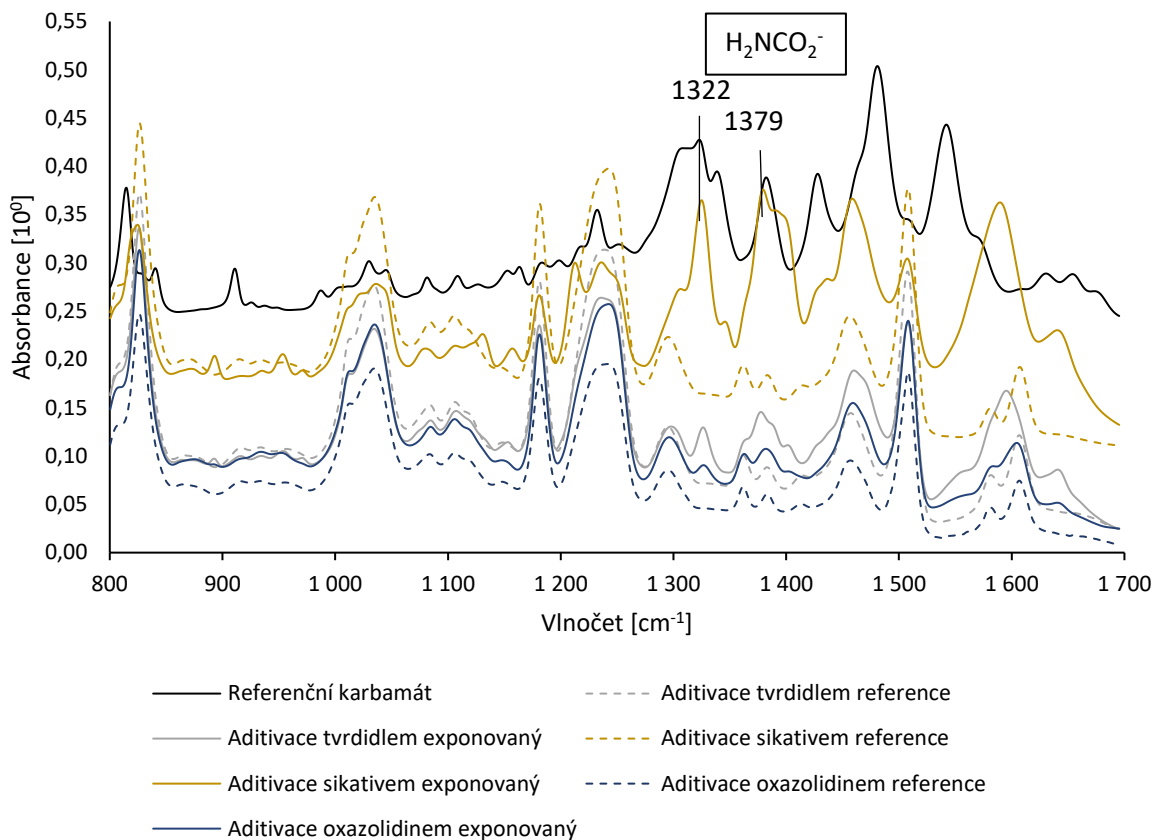


Obrázek 22: FT-IR spektrum referenčního a exponovaného vzorku 75 % RH



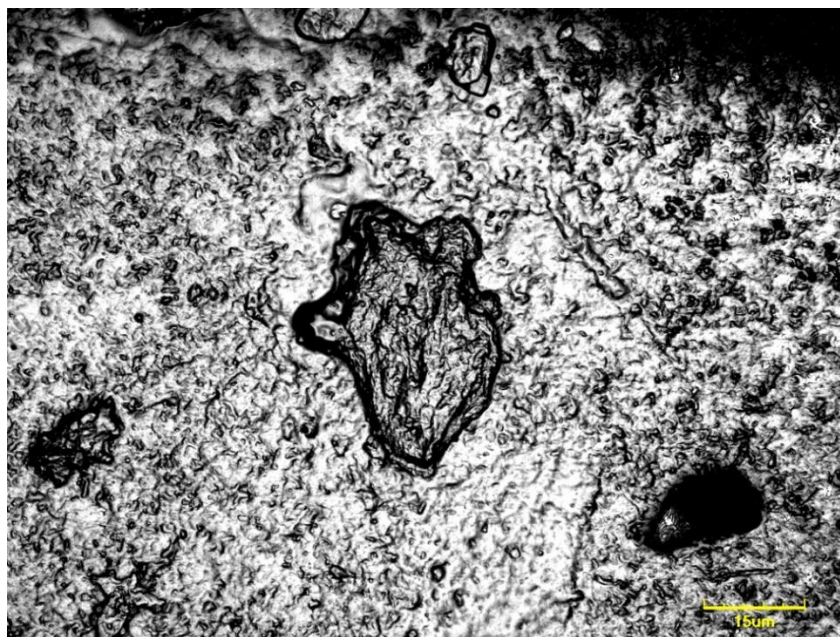
Obrázek 23: FT-IR spektra referenčního vzorků a vzorků exponovaných 61, 55 a 44 % RH

Z FT-IR spektra vzorku s přidavkem hydroxidu vápenatého je patrné, že došlo k vytvoření karbamátu během procesu zrání, neboť byly nalezeny intenzivní absorpční pásy v oblasti vlnočtů 1300-1600 cm<sup>-1</sup> (Obr. 24). U vzorků aditivované oxazolidinem nebyly nalezeny absorpční pásy, které by mohly odpovídat karbamátové soli a FT-IR spektrum exponovaného vzorku je prakticky stejné, jako u vzorku referenčního. Jak bylo uvedeno výše, oxazolidin v přítomnosti vody hydrolyzuje na karbonylovou sloučeninu a primární alkohol. Ve FT-IR spektru referenčního ani exponovaného vzorku nebyl nalezen absorpční pás, který by odpovídal karbonylové funkční skupině, nicméně absorpční pás při vlnočtu 1040 cm<sup>-1</sup> lze přiřadit primárnímu alkoholu (R-OH). U tohoto pásu, jako jediném, došlo ke změně, byť nepatrné, v jeho intenzitě u referenčního a exponovaného vzorku. Vzorky modifikované MB nevykazují žádné rozdíly v FT-IR spektrech. Na povrchu tohoto vzorku nebyly FTIR analýzou nalezeny částice karbamátu.



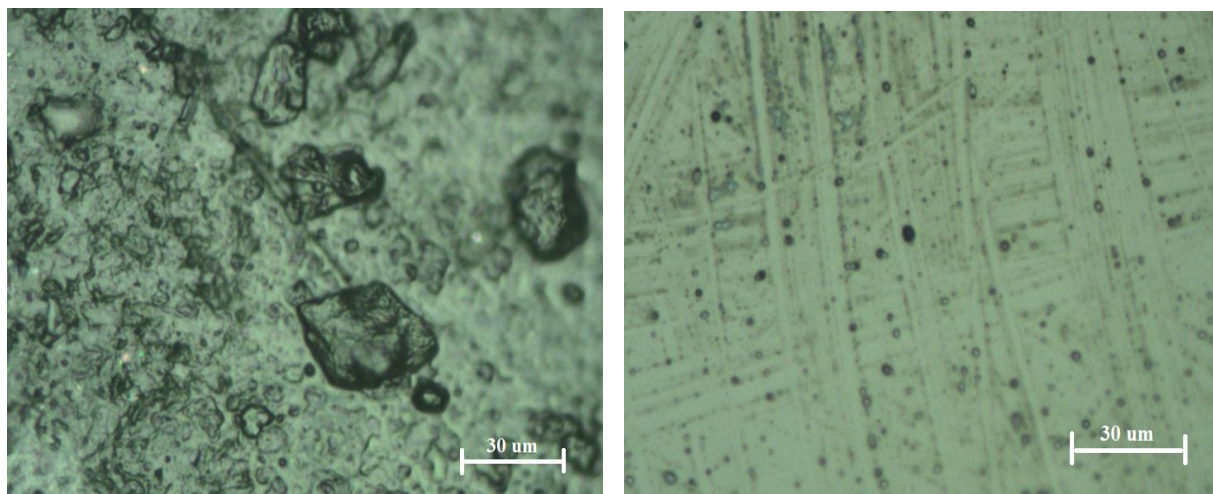
Obrázek 24: FT-IR spektra aditivovaných vzorků a referenčního karbamátu

Zobrazovací technikou CLSM byl dále studován povrch exponovaných relativní vlhkostí 97, 47 % a referenčního vzorku. Charakter krystalických částic karbamátu u obou exponovaných vzorků 97 a 44 % relativní vlhkosti je stejný, částice má nepravidelný tvar s viditelnou hranicí částice. (Obr. 25).



Obrázek 25: CLSM snímek částice karbamátu při maximálním zvětšení (100x)

Rozdíly při zobrazení povrchu exponovaných vzorků relativní vlhkosti 97 % a 44 % byly téměř minimální. Na exponovaném vzorku 97% relativní vlhkosti bylo možné sledovat větší množství vytvořených útvarů, než u expozice 44 % RH, nicméně záleží na studovaném místě. Na povrchu referenčního vzorku nebyly nalezeny žádné částice karbamátové soli (Obr. 26). Oproti referenčnímu vzorku měl exponovaný vzorek jinou texturu povrchu. Referenční vzorek měl povrch zcela hladký, kdežto exponovaný vzorek byl vrásnitý, což mohl být důsledek reakce tvrdidla s vlhkostí a oxidem uhličitým a vytvořením velmi malých částic karbamátu, které způsobily změny v textuře povrchu.



Obrázek 26: CLSM snímek exponovaného vzorku (vlevo) a referenčního vzorku (vpravo)

## 5.2 Stanovení zbytkového exotermního tepla vytvrzované pryskyřice

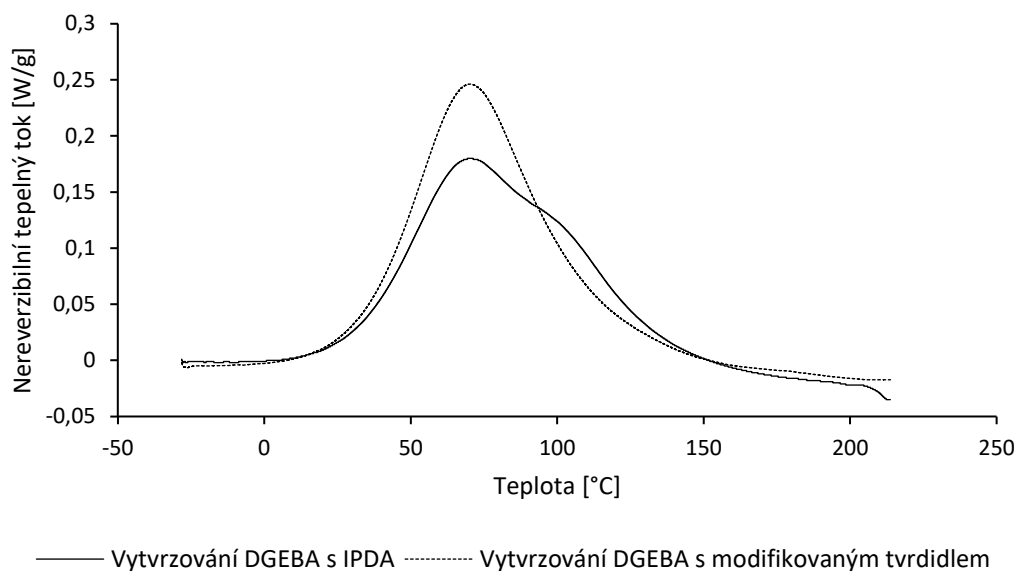
Hodnota entalpie post-vytvrzovací reakce závisí především na podmínkách, při kterých pryskyřice zraje. Stupeň konverze lze vypočítat při stanovení celkové reakční entalpie vytvrzování nevytvrzené pryskyřice (Obr. 27) v poměru s uvolněným reakčním teplem vytvrzené pryskyřice (Obr. 28). Hodnota entalpie vytvrzování pryskyřice s tvrdidlem IPDA byla stanovena na 313,03 J/g a při vytvrzování s modifikovaným tvrdidlem na 361,41 J/g.

Hodnota entalpie post-vytvrzovací reakce exponovaného vzorku relativní vlhkosti 97 % byla stanovena na 33,25 J/g, čemuž odpovídá stupeň vytvrzení 89,38 %. Pro expozici 87 % RH byla stanovena entalpie post-vytvrzovací reakce na 27,93 J/g, čemuž odpovídá dle výpočtu stupeň konverze 91,08 % a pro expozici 75 % RH stupeň konverze odpovídal 92,77 %. U vzorků exponované relativní vlhkosti 61, 55 a 44 % byly naměřeny velmi podobné entalpie ( $H = 19 \pm 0,06$  J/g), čemuž odpovídá stupeň konverze  $\alpha = 93 \pm 0,06$  %.

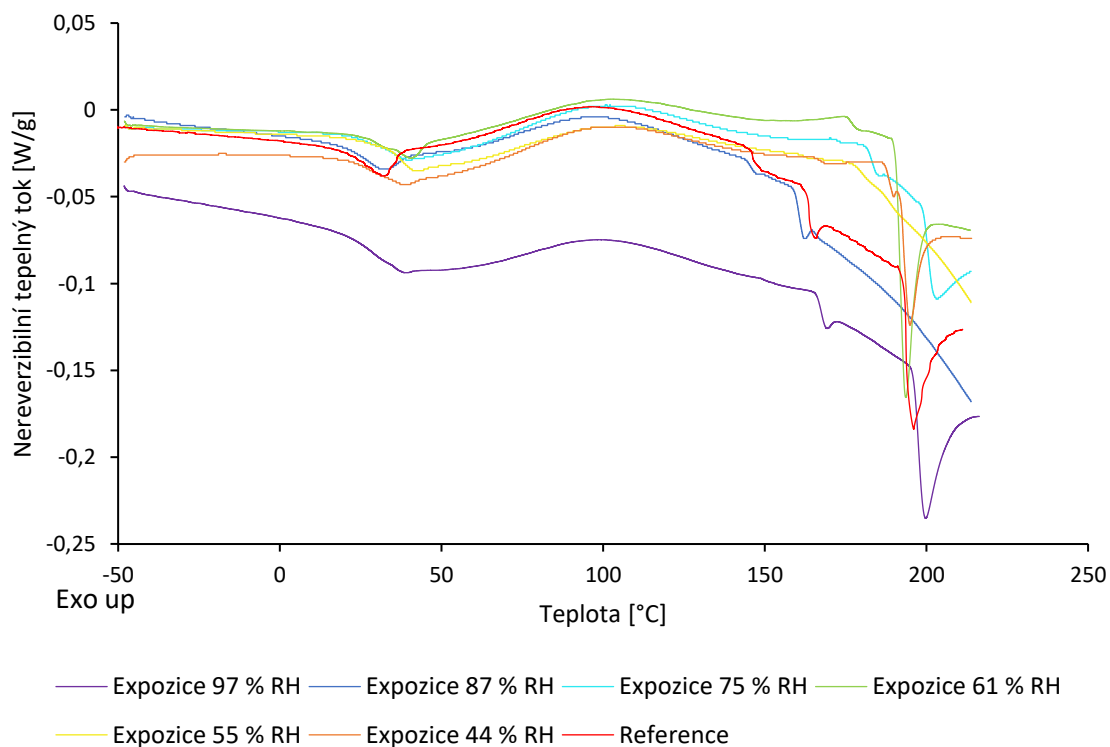
Pro referenční vzorek byl stupeň konverze z entalpie post-vytvrzovací reakce vypočítán na 94,44 %. V porovnání s exponovaným vzorkem 97 % RH je rozdíl ve stupni konverze roven přibližně 5 %, při expozici 87 % RH přibližně 3 % a při 75 % RH přibližně 2 %. Při expozici pod 75 % RH je hodnota  $\alpha$  rozdílná přibližně o 1 %. Stanovené entalpie a z toho vyplývající stupeň stupně vytvrzení jsou uvedeny v Tab. 11.

Tabulka 11: Entalpie post-curingu a z toho vyplývající stupně vytvrzení

Expozice	Reference	97 %	87 %	75 %	61 %	55 %	44 %
$H_{\text{post-curing}}$ [J/g]	17,41	33,25	27,93	22,64	19,82	19,54	19,38
$\alpha$ [%]	94,44	89,38	91,08	92,77	93,67	93,76	93,81

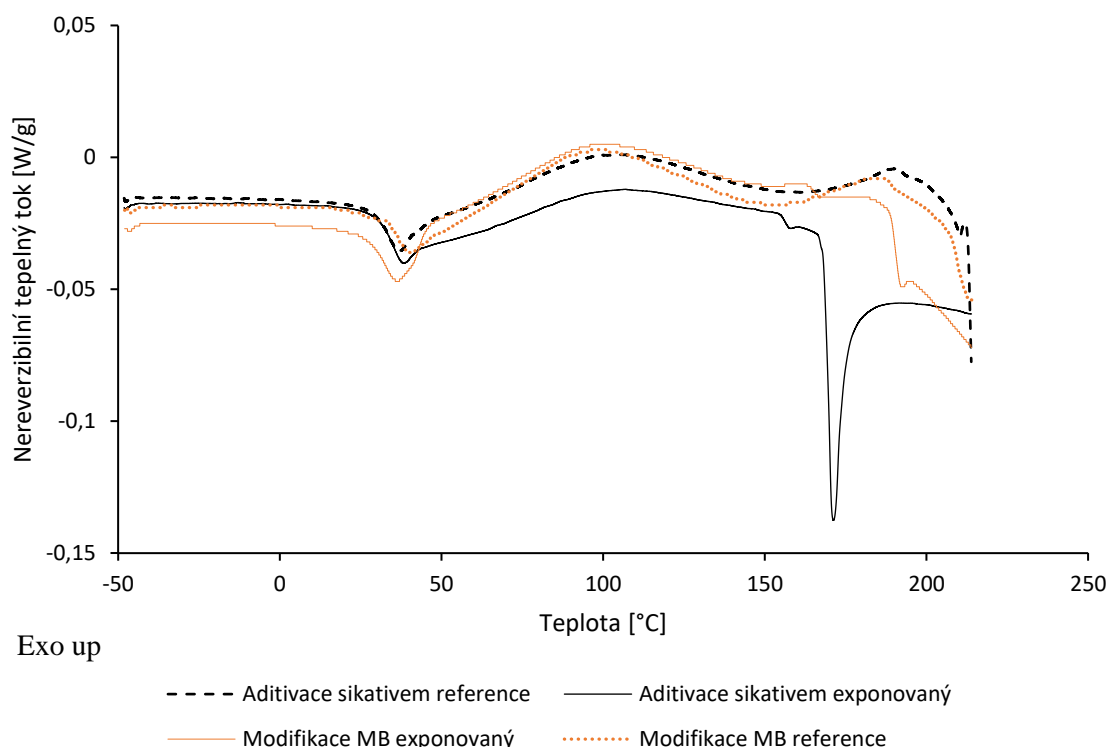


Obrázek 27: DSC záznam vytvrzování epoxidové pryskyřice DGEBA s IPDA a s modifikovaným tvrdidlem



Obrázek 28: DSC křivky post-curingu vzorků exponovaných různou vlhkostí a reference

Stupeň konverze u vzorků s přidavkem 12 hm.% vápna byl vypočítán na 97,07 % pro exponovaný vzorek a 94,04 % pro vzorek referenční. K vyššímu stupni vytvrzení u exponovaného vzorku mohlo dojít díky vývinu větší tepla vytvrzovací reakce, které se uvolnilo při hydrataci volného vápna, které je z velké části obsaženo v použitém hydroxidu vápenatém. Nelze však vyloučit ani vliv náhodné chyby, například místo odběru vzorku, způsob vyhodnocení křivky apod. Naměřené entalpie a jim odpovídající stupeň vytvrzení jsou uvedeny v Tab. 12.



Obrázek 29: DSC záznam aditivace MB a aditivace sikativem

Modifikací tvrdidla MB byl dle reakční entalpie nezreagovaného epoxidu s modifikovaným tvrdidlem (Obr. 27) a entalpie dovytvrzení (Obr. 29) vypočítán stupeň konverze na 93,33 % u referenčního neexponovaného vzorku a 93,18 % pro vzorek exponovaný. Rozdíl v hodnotách  $\alpha$  je zanedbatelný.

S ohledem na vzorky exponované 97 % RH neaditivované, došlo k částečnému posunu stupně vytvrzení k nižším hodnotám u referenčních vzorků, u vzorků exponovaných došlo naopak ke zvýšení. Přidavkem hydroxidu vápenatého došlo ke snížení hodnoty  $\alpha$  z 94,44 % na 94,04 %, v případě modifikovaného tvrdidla na 93,18 %. Stupeň konverze exponovaného vzorku vzrostl z původních 89,38 % na 97,07 % v případě přidavku sikativa. Modifikací tvrdidla došlo ke zvýšení stupně konverze na 93,34 %.

Tabulka 12: Entalpie post-curing a z toho vyplývající stupeň vytvrzení aditivovaných vzorků

	Aditivace sikativem		Aditivace MB	
	Reference	Expozice	Reference	Expozice
$H_{\text{post-curing}}$ [J/g]	18,67	9,18	24,65	24,08
$\alpha$ [%]	94,04	97,07	93,18	93,34

Z teploty skelného přechodu testovaných materiálů, uvedené v Tab. 13, je patrná závislost vlhkosti okolí na Tg pro vzorky exponované relativní vlhkosti 97, 87 a 75 %. S klesající relativní vlhkostí roste teplota skelného přechodu a dle vyhodnocených entalpií post-vytvrzovací reakce roste i stupeň vytvrzení. Rozdíl teploty skelného přechodu vzorků exponovaných relativní vlhkosti 61, 55 a 44 % a referenčního vzorku je srovnatelná, s rozdílem přibližně 2 °C.

Aditivací sikativem došlo ke zvýšení teploty skelného přechodu u exponovaného vzorku o 7,58 °C, oproti exponovanému neaditivovanému vzorku a teplota skelného přechodu referenčního aditivovaného vzorku byla naopak nižší než teplota skelného přechodu referenčního neaditivovaného vzorku, o 3,18 °C.

Modifikace tvrdidla MB způsobila nárůst Tg u exponovaného aditivovaného vzorku o 4,98 °C oproti neaditivovanému exponovanému vzorku. Hodnoty Tg referenčních materiálů jsou srovnatelné s rozdílem 0,07 °C.

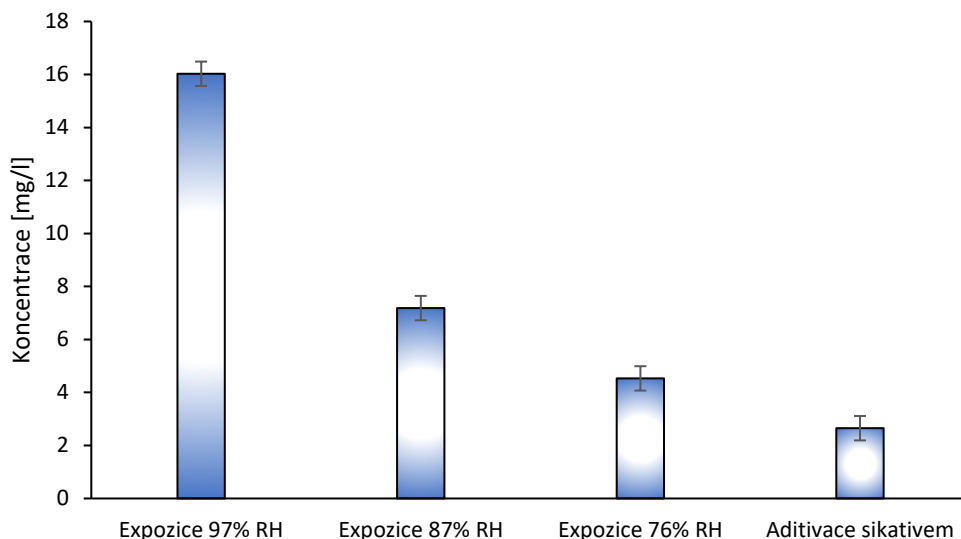
Tabulka 13: Teplota skelného přechodu testovaných materiálů

Vzorek	97 % RH	87 % RH	75 % RH	61% RH	55 % RH	44 % RH	Reference
Tg [°C]	28,54	30,60	33,28	40,56	38,05	39,24	37,91
Vzorek	Aditivace sikativem			Aditivace MB			
	Reference		Expozice	Reference		Expozice	
Tg [°C]	34,73		36,12	37,84		33,52	

### 5.3 Vliv koncentrace vzdušné vlhkosti na koncentraci karbamátu

Pomocí UV-VIS spektroskopie bylo kvantifikováno množství vzniklého karbamátu na povrchu vzorků. Pro expozici 97 % RH bylo z povrchu extrahováno 16,47 mg/l karbamátu, pro expozici 87 % RH 6,92 mg/l a 4,22 mg/l pro expozici 76 % RH (Obr. 30). Pro expozici nižší, než 76 % RH nebylo možné karbamát kvantifikovat, neboť množství vytvořeného karbamátu na povrchu vzorků bylo pod mezí detekce touto metodou, tj. v rozmezí koncentrací 0,01-0,36 mg/l, což vyplývá i z naměřených dat kalibrační řady. Barevný přechod indikátoru v nízkých koncentracích totiž nebyl dostatečně výrazný, čemuž odpovídají i malé rozdíly v absorbanci při koncentraci kalibračních roztoků v rozmezí 0,36-1,00 mg/l. Koncentrace karbamátu byla vypočítána pomocí lineární regrese kalibrační řady.

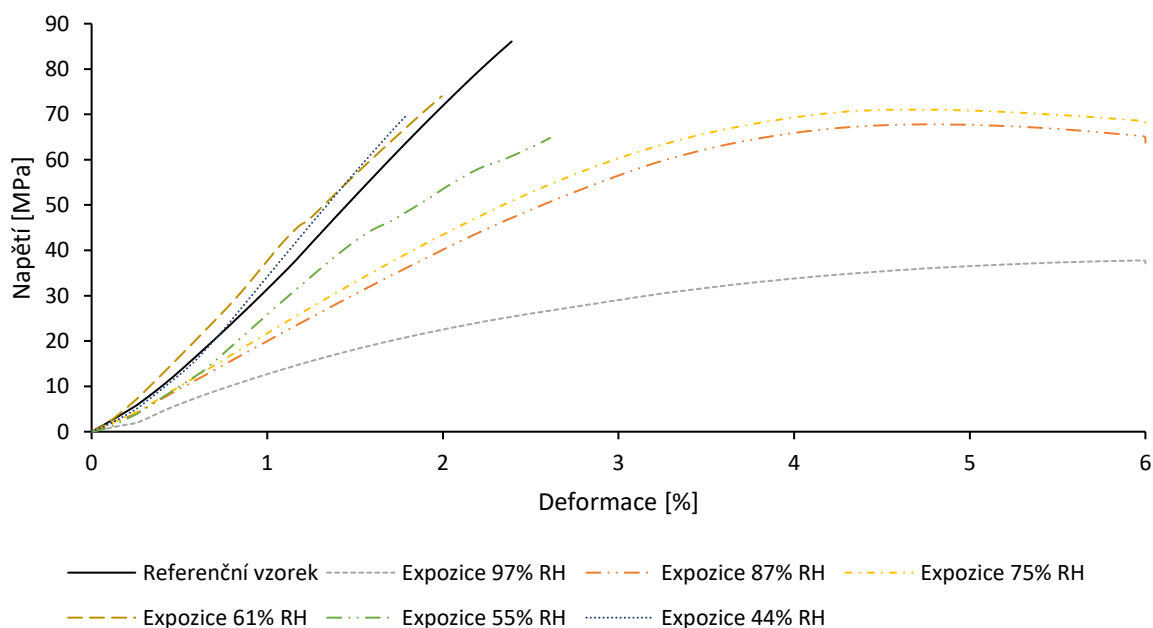
Vzorek aditivovaný sikativem, který byl exponovaný maximální relativní vlhkosti jako jediný obsahoval měřitelné množství karbamátu. Hydroxid vápenatý, použitý v tomto experimentu má bazický charakter a způsoboval zbarvení výluhů referenčních vzorků. Z toho důvodu byla provedena korekce a výsledné stanovené množství 2,65 mg/l je rozdíl z vypočítané koncentrace karbamátu referenčního a exponovaného vzorku. Ostatní aditivované vzorky byly pod mezí detekce.



Obrázek 30: Koncentrace karbamátu na povrchu vzorků

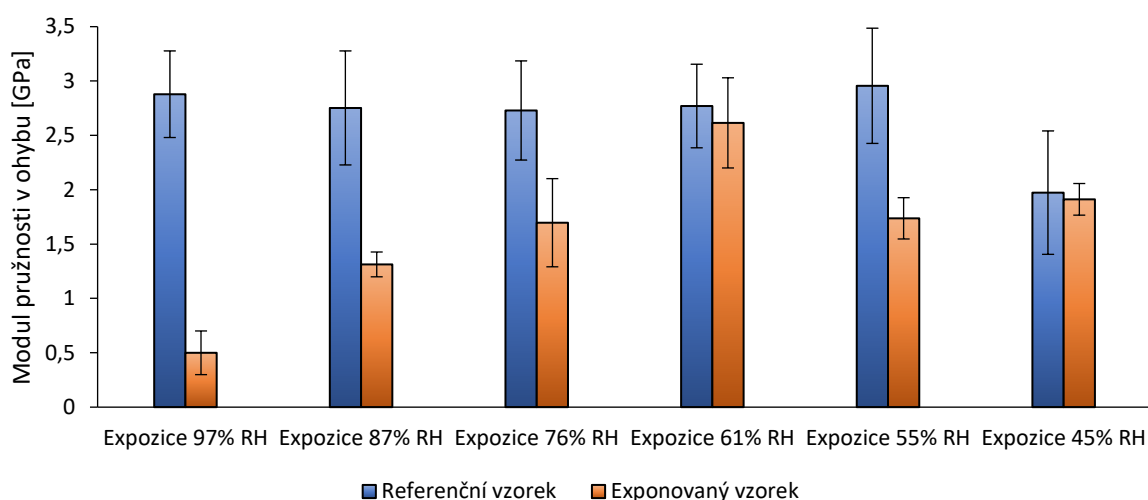
#### 5.4 Vliv vzdušné vlhkosti na mechanické vlastnosti při namáhání v ohybu

Křivka závislosti napětí na deformaci referenčního materiálu zcela odpovídá teoretickým předpokladům chování křehkých materiálů. Za lineární elastickou oblastí je patrná nízká deformace v řádu  $10^0$  % a při napětí 85 MPa dochází k nevratné deformaci materiálu. Podobné mechanické vlastnosti je možné pozorovat pro vzorky exponované 44, 55 a 61 % relativní vlhkosti (Obr. 31). Avšak vzorky, u kterých probíhalo vytvrzování při vyšší relativní vlhkosti 75, 87 a 97 % vykazovaly zcela odlišnou odezvu na namáhání v ohybu. U vzorků exponovaných relativní vlhkosti 75, 87 a 97 % nedocházelo ani při deformaci 6 % k porušení materiálu, což naznačuje vyšší houževnatost v porovnání s referenčními vzorky vlivem nižší hustoty zesílení polymerní sítě a pryskyřice tedy nebyla optimálně vytvrzená.

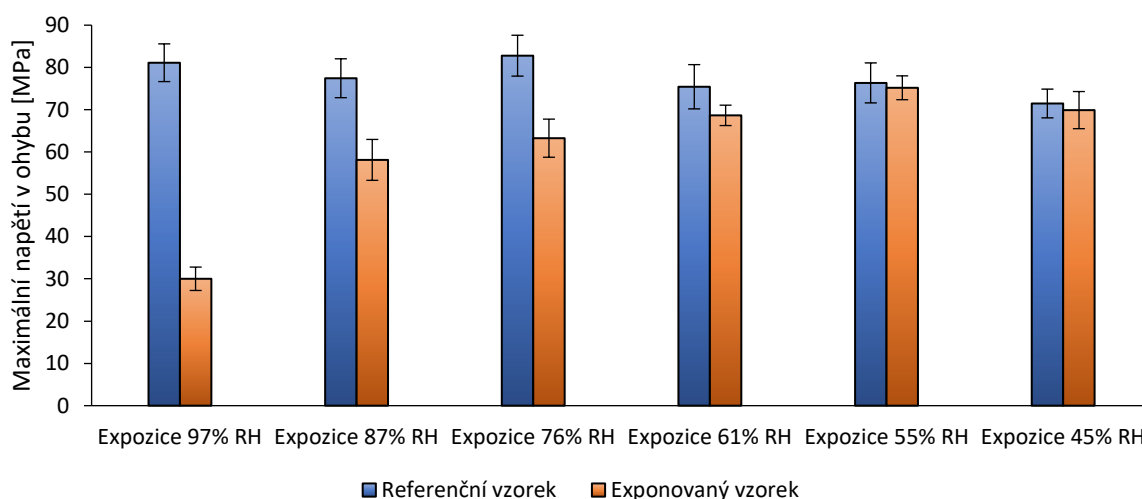


Obrázek 31: Vliv proměnlivých humidních podmínek na ohybovou křivku testovaných vzorků

Stupeň vytvrzení pryskyřice má vliv nejen na pevnost, ale také na modul pružnosti. U série vzorků 97 % RH byl modul pružnosti exponovaného vzorku o 83 % nižší, pro sérii 87 % RH o 52 % nižší a pro expozici 76 % RH o 38 % nižší, než modul pružnosti referenčního vzorku (Obr. 32). Pro série 61 % RH a 45 % RH byl modul pružnosti referenčních vzorků srovnatelný se vzorky exponovanými, s výjimkou série měření 55 % RH, u které byl naměřen modul pružnosti v ohybu exponovaného vzorku o 41 % nižší než u vzorku referenčního. Tento výkyv je však pravděpodobně způsoben náhodnou chybou při přípravě vzorků (například výskytem většího množství defektů v materiálu) nebo během měření, navzdory tomu, že byla reakční směs odplyněna. Důvodem tohoto předpokladu jsou výsledky maximálního napětí v ohybu (Obr. 33), které je v rámci směrodatné odchylky shodné u referenčního i exponovaného vzorku.



Obrázek 32: Modul pružnosti v ohybu exponovaných a referenčních vzorků



Obrázek 33: Maximální napětí při průhybu exponovaných a referenčních vzorků

Maximální napětí v ohybu u vzorků vytvrzovaných v atmosféře s rostoucí relativní vlhkostí, koreluje s trendem výsledků modulů pružností (Obr. 32). V prostředí s maximální relativní vlhkostí bylo dosaženo maximálního napětí v ohybu exponovaného vzorku o 63 %

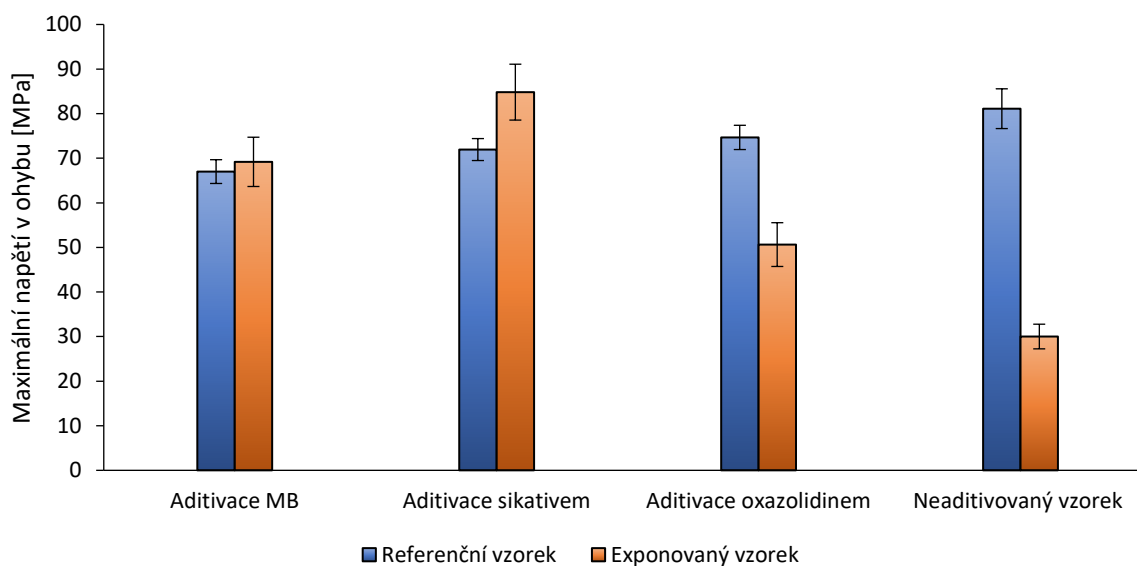
nižší, při expozici 87 % RH maximálního napětí v ohybu o 25 % nižší a při expozici 75 % RH maximálního napětí v ohybu o 23 % nižší než u referenčního vzorku. U série 61, 55 a 44 % RH jsou odchylky exponovaných vzorků od referenčních zanedbatelné.

Byly navrženy a experimentálně ověřeny tři modifikace receptury vytvrzovacího systému epoxidové pryskyřice pro potlačení vzniku karbamátu – použití sikativa (hydroxid vápenatý), chemická aditivace oxazolidinem a modifikace tvrdidla Mannichovou bází. Na připravených zkušebních tělesech byly testovány mechanické vlastnosti, stupeň vytvrzení, kvantifikace a kvalifikace karbamátu. Vzorky zrály tři dny pod atmosférou 97 % RH a zvýšené koncentraci CO<sub>2</sub>.

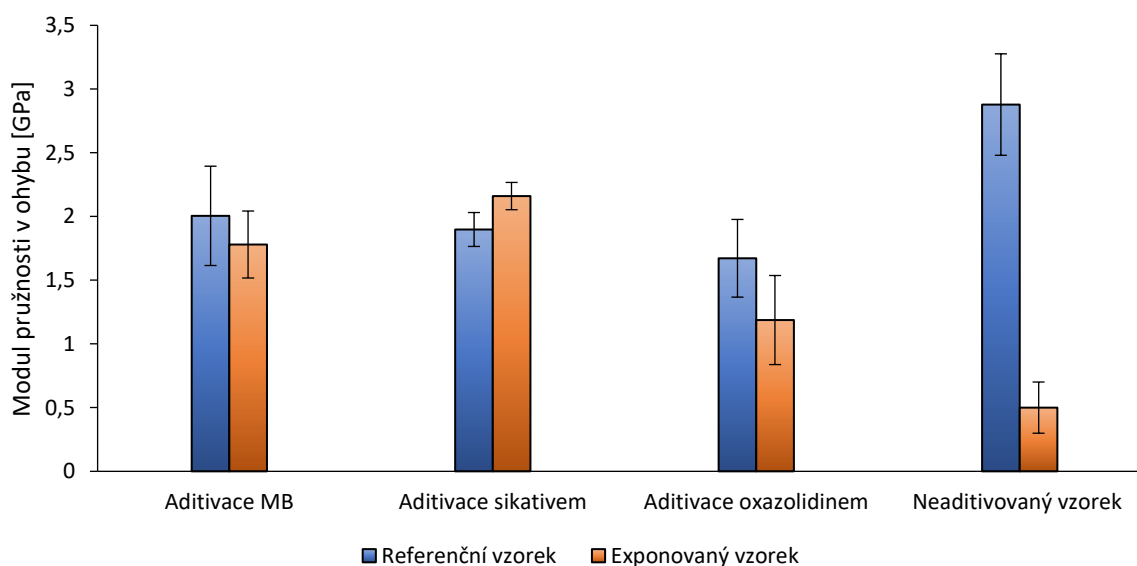
Přídavkem všech vybraných aditiv došlo ke snížení modulu pružnosti a pevnosti v ohybu referenčního neexponovaného vzorku v porovnání s referenčním neaditivovaným vzorkem, který zrál při stejných podmínkách. Při aditivaci oxazolidinem došlo ke snížení modulu pružnosti o 42,01 %, pevnost v ohybu byla snížena o 7,94 %. Aditivací sikativem byl modul pružnosti snížen o 34 % a bylo dosaženo pevnosti v ohybu o 11,29 % nižší. Modifikací tvrdidla Mannichovou bází se modul snížil o 30,21 % a pevnost o 17,40 %.

Ve všech třech případech návrhů prevence byl zjištěn pozitivní efekt na modul pružnosti a pevnost v ohybu u exponovaných vzorků v porovnání s neaditivovaným exponovaným vzorkem. V případě přídavku oxazolidinu došlo ke zvýšení modulu pružnosti o 57,98 %, pevnosti o 40,73 %, nicméně vzorek se choval houževnatě. Efekt přídavku sikativa se projevil zvýšením modulu pružnosti o 76,85 % a pevnosti o 64,62 %. Zde je však potřeba brát v úvahu odchylku, způsobenou zvýšením pevnosti a modulu pružnosti v ohybu přídavkem tohoto plniva, neboť plněný systém obecně dosahuje větších pevností a modulů pružnosti v ohybu, než neplněné systémy. Tato nejistota však nekoreluje se získanými daty modulu pružnosti a pevnosti v porovnání s neaditivovaným vzorkem. Vzorek referenční neaditivovaný dosahoval větších pevností a většího modulu pružnosti v ohybu, než vzorek referenční aditivovaný sikativem, důvodem však může být vliv velikosti a tvaru částic na mechanické vlastnosti. Za předpokladu, že hydroxid vápenatý má kulový tvar, je zřejmě vliv tak malého přídavku (12 hm. %) na mechanické vlastnosti minimální, pokud však dojde při kontaktu Ca(OH)<sub>2</sub> s CO<sub>2</sub> k jeho karbonataci za vzniku CaCO<sub>3</sub>, který má sférický charakter je vliv na mechanické vlastnosti pravděpodobně vyšší. Modifikací tvrdidla došlo k nárůstu modulu o 71,91 % a rovněž došlo ke zvýšení pevnosti o 56,63 %. Naměřené moduly pružnosti a pevnosti v ohybu jsou shrnuty v Tab. 14.

Při porovnání exponovaných a referenčních aditivovaných vzorků pro jednotlivá aditiva, je patrné, že přídavek sikativa vykazuje nejvyšší nárůst pevnosti a modulu pružnosti oproti neexponovanému vzorku. Při aditivaci oxazolidinem došlo ke snížení modulu pružnosti i pevnosti v ohybu u exponovaného vzorku a v případě modifikace MB došlo ke snížení modulu a nepatrnému zvýšení pevnosti, která je však v rámci směrodatné odchylky shodná s referenčním vzorkem (Obr. 34 a 35).



Obrázek 34: Pevnost v ohybu aditivovaných vzorků exponovaných 97 % RH



Obrázek 35: Modul pružnosti aditivovaných vzorků exponovaných 97 % RH

Tabulka 14: Mechanické vlastnosti aditivovaných vzorků a vzorku neaditivaného

		Modul pružnosti [GPa]	Pevnost [MPa]
<b>Neaditivaný</b>	Reference	2,88	81,11
	Expozice	0,50	30,01
<b>Aditivace oxazolindinem</b>	Reference	1,67	74,67
	Expozice	1,19	50,63
<b>Aditivace sikativem</b>	Reference	1,90	71,95
	Expozice	2,16	84,82
<b>Aditivace MB</b>	Reference	2,01	67,00
	Expozice	1,78	69,19

## 6 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo zjistit podmínky, při kterých dochází k vedlejší reakci vícefunkčního aminu se vzdušnou vlhkostí a oxidem uhličitým a charakterizace vlivu vedlejší reakce na mechanické vlastnosti, stupeň vytvrzení, morfologii a chemickou kompozici povrchu výsledného polymerního materiálu. Dalším cílem bylo na základě výstupů analýz navrhnout a experimentálně ověřit řešení prevence vzniku karbamátu.

Chemické složení povrchu připravených vzorků byla kvalifikována infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací, morfologie povrchu byla sledována konfokálním laserovým rastrovacím mikroskopem, stupeň vytvrzení byl sledován teplotně modulovanou diferenciální kompenzační kalorimetrií, degradační proces byl kvantifikován UV-VIS spektroskopií a mechanické vlastnosti byly testovány ohybovou zkouškou.

Na povrchu exponovaných vzorků vzdušnou vlhkostí byl FTIR analýzou kvalifikován karbamát. Částice karbamátu byly zobrazeny CLSM mikroskopem. Na základě výstupu analýz bylo zjištěno, že při relativní vlhkosti pod 75 %, již nedochází k výrazným změnám ve stupni vytvrzení ani v mechanických vlastnostech. Dále bylo UV-VIS spektroskopií zjištěno, že s rostoucí relativní vlhkostí nad 75 % roste koncentrace karbamátu na povrchu, čímž dochází k výrazným změnám ve stupni vytvrzení a ve výsledných mechanických vlastnostech materiálu. Vyšší extrahovaná koncentrace karbamátu z povrchu exponovaných vzorků totiž značí vyšší míru degradace, tudíž větší deficit aminového tvrdidla v reakční směsi, což mělo za následek nižší hustotu polymerní sítě, a tedy nižší modul pružnosti a nižší pevnost v ohybu oproti vzorkům referenčním, bez přístupu humidní atmosféry.

Byly navrženy a experimentálně ověřeny tři způsoby prevence vzniku karbamátu – modifikace tvrdidla Mannichovou bází, aditivace oxazolidinem a aditivace hydroxidem vápenatým. Z hlediska aplikovatelnosti byla jako nejvhodnější způsob potlačení karbamatace určena právě modifikace tvrdidla. Optimalizací receptury Mannichovou bází došlo ke zvýšení stupně vytvrzení oproti referenčnímu neaditivovanému vzorku o 7,69 %, rovněž došlo k potlačení projevu karbamatace pod mez detekce UV-VIS spektroskopií a výsledné mechanické vlastnosti exponovaného modifikovaného vzorku byly srovnatelné se vzorky referenčními (tj. bez přístupu vlhkosti a CO<sub>2</sub>). Reakční směs byla modifikována s ohledem na zachování požadované doby zpracovatelnosti materiálu.

V dalším výzkumu by bylo vhodné se zaměřit na testování karbamatace pouze při třech relativních vlhkostech 75, 87 a 97 % a při těchto humidních podmínkách testovat vliv koncentrace oxidu uhličitého a vliv teploty pro komplexní pochopení mechanismu karbamatace.

## 7 LITERATURA

- [1] SIMON, W. Titrations in Non-Aqueous Solvents. Von J. Kucharský und L. Šafařík. Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1965. XI, 286 Seiten, 29 Abb., 33 Tab., Leinen DM 39.-. *Angewandte Chemie*. 1966, **78**(15), 760-760. ISSN 00448249.
- [2] BELL, J. P., J. A. REFFNER a S. PETRIE. Amine-cured epoxy resins: Adhesion due to reaction with air. *Journal of Applied Polymer Science*. **21**(4), 1095-1102. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1977.070210423
- [3] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití* [online]. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006 [cit. 2020-10-10]. ISBN 80-708-0617-6.
- [4] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.
- [5] *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. United Kingdom: Chapman & Hall, 1993. ISBN 978-94-011-2932-9.
- [6] ALTUWAIR, Ibrahim. Production of Bisphenol A (BPA) By Green Technology. *Engineering Technology Open Access Journal*. 2018, **1**(3). ISSN 26418185. Dostupné z: doi:10.19080/ETOAJ.2018.01.555563
- [7] *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Amsterdam: Elsevier, 2012, s. 723-751. ISBN 978-0-08-087862-1
- [8] *New Antioxidants Findings Has Been Reported by Investigators at Department of Biological Science (Effects of bisphenol A and its analogs bisphenol F and S on life parameters, antioxidant system, and response of defensome in the marine rotifer ...)*. *Chemicals & Chemistry [online]*. NewsRX, 2018, , 1371 [cit. 2020-12-05]. ISSN 1944-1517.
- [9] *PROCESS FOR PRODUCTION OF EPCHLOROHYDRIN*. Jan. 6, 1987. US4634784A. Zapsáno Jan. 6, 1987.
- [10] MAY, Clayton. *Epoxy Resins: CHemistry and Technology*. 2nd editon. New York: MARCEL DEKKER, 1988. ISBN 1351449966.
- [11] PETRIE, Edward M. *EPOXY ADHESIVE FORMULATIONS*. New York: The McGraw-Hill Companies, 2006. ISBN 0-07-158908-2.
- [12] CHRIST, Ulrich. *Epoxy Resins Fundamentals and Applications* [online]. Germany: Vincentz Network GmbH & Co., 2016 [cit. 2020-10-22]. ISBN 978-3-86630-640-0.
- [13] *BASF Handbook Basics of Coating Technology*. 2nd Revised Edition. Hannover: Vincentz Network, 2007. ISBN 978-3-86630-903-6.
- [14] *Organic Coatings Science and Technology*. Fourth Edition. USA: John Wiley, 2017. ISBN 978-1-5231-2371-1.
- [15] MONTE, Salvatore J. Diluents and viscosity modifiers for epoxy resins. *Plastics Additives*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1998, 1998, , 211-

216. Polymer Science and Technology Series. ISBN 978-94-010-6477-4.  
Dostupné z: doi:10.1007/978-94-011-5862-6\_24
- [16] *PAINT AND SURFACE COATINGS Theory and Practice*. Second Edition. England: Woodhead Publishing, 1999. ISBN 1 85573 348 X.
- [17] BROWN, Glenn H. Regular Solutions. By Joel H. Hildebrand and Robert L. Scott. In: *Inorganic Chemistry*. 1963, s. 431-432. ISSN 0020-1669. Dostupné z: doi:10.1021/ic50006a060
- [18] FIALOVÁ, Anna a Petr KOTLÍK. PARAMETRY ROZPUSTNOSTI A JEJICH VYUŽITÍ PRO VÝBĚR VHODNÉHO ROZPOUŠTĚDLA NEJEN V RESTAURÁTORSKÉ PRAXI. In: *Chemické listy*. Praha: Chemické listy, 2019, s. 10-15. ISSN 1213-7103.
- [19] *HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS A User's Handbook*. Second Edition. Broken Sound Parkway NW: Taylor & Francis Group, 2007. ISBN 978-0-8493-7248-3.
- [20] *Paint and Coatings Applications and Corrosion Resistance*. Broken Sound Parkway NW: Taylor & Francis Group, 2006. ISBN 978-1-57444-702-6.
- [21] *Handbook of Fillers*. 4th Edition. Toronto: ChemTech PUBLISHING, 2016. ISBN 978-1-927885-10-9.
- [22] *COATINGS TECHNOLOGY HANDBOOK*. 3rd Edition. Broken Sound Parkway NW: Taylor & Francis Group, 2006. ISBN 978-1-57444-649-4.
- [23] *Industrial Inorganic Pigments*. Third, Completely Revised Edition. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2005. ISBN 3 978-3-527-30363-2.
- [24] HERBST, Willy a Klaus HUNGER. *Industrial organic pigments: production, properties, applications*. 3rd completely rev. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. ISBN 35-273-0576-9.
- [25] *Coatings Formulation*. 2nd Revised Edition. Hanover: Vincentz Network, 2011. ISBN 978-3-86630-891-6.
- [26] *The Chemistry and Physics of Coatings*. Second Edition. United Kingdom: The Royal Society of Chemistry, 2004. ISBN 0-85404-656-9.
- [27] SCHALLER, Christian, Daniel ROGEZ a Adalbert BRAIG. Hindered amine light stabilizers in pigmented coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2009, **6**(1), 81-88. ISSN 1547-0091. Dostupné z: doi:10.1007/s11998-008-9130-8
- [28] *HANDBOOK OF ADHESIVES*. Third Edition. New York: Chapman&Hall, 1990. ISBN 978-1-4613-0671-9.
- [29] COOKE, H. G., A. R. STROHSCHER a W. F. MCWHORTER. *CHEMICAL RESISTANCE OF EPOXY RESINS*. In: . 1964, s. 38-41. ISSN 0019-7866. Dostupné z: doi:10.1021/ie50653a005
- [30] KALENDA, P. Improved chemical resistance of epoxy resin-based coating compositions. *Dyes and Pigments*. 1995, **27**(4), 305-312. ISSN 01437208. Dostupné z: doi:10.1016/0143-7208(94)00070-I

- [31] KHOUN, Loleï a Pascal HUBERT. Cure shrinkage characterization of an epoxy resin system by two in situ measurement methods. *Polymer Composites*. 2010, **31**(9), 1603-1610. ISSN 02728397. Dostupné z: doi:10.1002/pc.20949
- [32] KULAWIK, J., Z. SZEGLOWSKI, T. CZAPLA a J. P. KULAWIK. *Determination of glass transition temperature, thermal expansion and, shrinkage of epoxy resins*. 1989, **267**(11), 970-975. ISSN 0303-402X. Dostupné z: doi:10.1007/BF01410157
- [33] ChEBI-polyamine. *ChEBI* [online]. [cit. 2020-12-13]. Dostupné z: <https://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=CHEBI:88061>
- [34] VINCENT, L D "Lou." Ask the Coatings Experts. *Materials Performance* [online]. Houston: NACE International, 2009, **48**(1), 48-49 [cit. 2020-12-13]. ISSN 00941492. Dostupné z: <http://search.proquest.com/docview/222929718/>
- [35] CROLL, S. G. Atmospheric gases and the hardening of an amine-cured epoxy coating. In: *Journal of Coatings Technology*. Ottawa: National Research Council of Canada, 1980, s. 65-69. No. 664, Vol. 52. ISSN 0361-8773. Dostupné také z: <https://nrc-publications.canada.ca/eng/view/ft/?id=5f48a4a9-b73e-40c6-a2eb-2bedb4398eb8>
- [36] Bethke, C., Sanchez-vazquez, S. A., Raps, D., Bakis, G., Bard, S., Du Ngoc, U. L., & Volker, A. (2019). Effect of Resin and Blocked/Unblocked Hardener Mixture on the Production of Epoxy Foams with CO<sub>2</sub> Blocked Hardener in Batch Foaming Process. *Polymers*, *11*(5). <https://doi.org/10.3390/polym11050793>
- [37] Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide. In: *Climate.gov* [online]. [cit. 2020-12-13]. Dostupné z: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>
- [38] DINNISSEN, Toine. Amine Blushing and Blooming of Epoxy Binder Systems in Protective Coatings. *Paint & Coatings Industry* [online]. Troy: BNP Media, 2006, **22**(2), 66-68,70 [cit. 2020-12-13]. ISSN 08843848. Dostupné z: <http://search.proquest.com/docview/197665454/>
- [39] *ADHESIVE COMPOSITION COMPRISING AN EPOXY RESEN, AN AMINE CARBAMATE AND WATER*. US3275587.
- [40] MILLS, George. CASE HISTORY: Amine Blush in Epoxy Coatings. *Materials Performance* [online]. Houston: NACE International, 2008, **47**(11), 52-55 [cit. 2020-12-13]. ISSN 00941492. Dostupné z: <http://search.proquest.com/docview/222941646/>
- [41] *EW ADDUCT CURING AGENTS FROM POLY EPOXIDES AND CYCLOALIPHATIC DIAMINES*. US3629181.
- [42] DMP-30. *Polyscience, Inc.* [online]. [cit. 2021-02-07]. Dostupné z: <https://www.polysciences.com/default/dmp-30>
- [43] THOMAS, Adrian. Improving polyurethane surface coatings Part 2: Use of oxazolidines and aldimines. In: *Surface Coatings International* [online]. Australia: Elsevier, 2015, 5 December 2015, s. 223-230 [cit. 2021-7-6]. ISSN 1754-0925. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/292377476\\_Improving\\_polyurethane\\_surface\\_coatings\\_Part\\_2\\_Use\\_of\\_oxazolidines\\_and\\_aldimines](https://www.researchgate.net/publication/292377476_Improving_polyurethane_surface_coatings_Part_2_Use_of_oxazolidines_and_aldimines)

- [44] ČSN EN ISO 178 (640607): *Plasty - Stanovení ohybových vlastností*. 2019.
- [45] *Handbook of Thermal Analysis*. USA: John Wiley & Sons, 1999. ISBN 978-0-471-98363-7.
- [46] ČSN EN ISO 11357-5 (640748): *Plasty - Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) - Část 5: Stanovení charakteristických reakčních teplot a časů, entalpie reakce a stupně konverze*. 2014.
- [47] Confocal Laser Scanning Microscopy. MURPHY, Douglas B. a Michael W. DAVIDSON. *Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley, 2012, 2012-09-13, s. 265-305 [cit. 2021-03-07]. ISBN 9781118382905. Dostupné z: doi:10.1002/9781118382905.ch13
- [48] SUBRAMANIAN, Anand a Luis RODRIGUEZ-SAONA. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. *Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control* [online]. Elsevier, 2009, 2009, s. 145-178 [cit. 2021-03-07]. ISBN 9780123741363. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-374136-3.00007-9
- [49] *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* [online]. 2nd editon. Academic Press, 2010 [cit. 2021-7-8]. ISBN 978-0123744159.
- [50] BLAIN, Marine, Ludivine JEAN-GÉRARD, Dominique BENALET, Bernard BOUTEVIN, Bruno ANDRIOLETTI a Sylvain CAILLOL. Synthesis of Aminotelechelic Prepolymers to Circumvent the Carbonation of Amines in Epoxy Coatings. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2016, **301**(6), 682-693. ISSN 14387492. Dostupné z: doi:10.1002/mame.201500402

## 8 SEZNAM ZKRATEK

HDC	„High density concrete“ – vysokohustotní betony
GC-MS	„Gass chromatography-mass spectroscopy“ – Tandemová technika plynové chromatografie s hmotnostním spektrometrem
EP	Epoxidová pryskyřice
DETA	Dietylentetraamin
TETA	Trietylentetraamin
IPDA	Isophoron diamin
DAC	1,2-diaminocyklohexan
MDA	4,4'-diaminometyl metan
DDS	4,4'-diaminometyl sulfan
UV	„Ultra violet“ – ultrafialové záření
HALS	„Hindered amine light stabilizer“ – Sterický bráněné aminové stabilizátory
ppm	„Parts per million“- jedna miliontina celku
DMP	2,4,6-tris(dimetylaminometyl)fenol
DGEBA	Diglycidyleter bisfenolu A
AHEW	„Active hydrogen equivalent weight“ – ekvivalentní váha aktivních vodíků
EEW	„Epoxy equivalent weight“ – ekvivalentní váha epoxidových skupin
UV-VIS	„Ultraviolet-visible“ – Ultrafialovo-viditelná spektroskopie
FTIR	„Fourier transform infrared“ – Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
MB	„Mannich base“ – Mannichova báze
IUPAC	„International union of pure and applied chemistry“ – Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
TMDSC	„Temperature modulated diferencial scannig calorimetry“ -Teplotně modulovaná diferenciální kompenzační kalorimetrie
CLSM	„Confocal laser scanning microscopy“ – konfokální laserová skenovací mikroskopie
DSC	„Diferencial scanning calorimetry“ – Diferenciální kompenzační kalorimetrie
ATR	„Attenuated total reflectance“ – zeslabený úplný odraz
IR	„Infrared“ – infračervené
RH	„Relative humidity“ – relativní vlhkost