

# Vytvrzování epoxidových systémů

Bc. Monika Janošová

---

Diplomová práce  
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2010/2011

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Monika JANOŠOVÁ**  
Osobní číslo: **T09614**  
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Vytvrzování epoxidových systémů**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma
2. Provedte měření vytvrzování na epoxidových systémech při různých teplotách a složení síťovadel.
3. Provedte analýzu kinetiky vytvrzování s ohledem na teplotu a složení epoxidových systémů.
4. Vyhodnoňte a diskutujte dosažené výsledky.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. J. K. Fink, *Reactive Polymers Fundamentals and Applications – A Concise Guide to Industrial Polymers*, William Andrew Publishing, 2005, ISBN 0815515154
2. D. Ratna, *Handbook of Thermoset Resins*, Smithers Rapra Technology, 2009, ISBN 1847354106
3. T. Tahala, *Experimental methods in polymer science*, Academic press, New York, USA, 2000, ISBN 0-12-683265-X
4. Časopisecké publikace dostupné v databázích prostřednictvím Knihovny UTB

Vedoucí diplomové práce: **doc. Dr. Ing. Vladimír Pavlínek**  
Centrum polymerních materiálů

Datum zadání diplomové práce: **11. února 2011**

Termín odevzdání diplomové práce: **30. května 2011**

Ve Zlíně dne 11. února 2011

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



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

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně dne 16. 5. 2011

.....  
*Janošová*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na vytvrzování epoxidových pryskyřic na bázi Bisfenolu A s různým vytvrzovacím systémem. A to dicyandiamidem a azinem. Použitím dynamicko-mechanického namáhání vzorků jsou získány vytvrzovací charakteristiky.

Klíčová slova: Epoxidové pryskyřice, vytvrzování.

## ABSTRACT

This thesis is focused on curing of epoxy resins based on bisphenol A with different curing systems - dicyandiamide and azin. Using the dynamic-mechanical stress of samples are obtained characteristics of curing systems.

Keywords: Epoxy resins, curing.

### **Poděkování**

Ráda bych na tomto místě poděkovala doc. Dr. Ing. Vladimírovi Pavlínkovi, za vedení diplomové práce.

Také bych ráda poděkovala své rodině a to především rodičům za pomoc a podporu při studiu.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Ve Zlíně 16.5.2011

  
-----  
Podpis diplomanta

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>10</b>
<b>1 EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE</b> .....	<b>11</b>
1.1 EPOXIDY NA BÁZI DIANU .....	12
1.2 VYTVRZOVÁNÍ EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC .....	14
1.2.1 Vytvrzování polyaminy.....	14
1.2.2 Vytvrzování anhydridy.....	16
1.2.3 Polymerace epoxidových pryskyřic .....	17
1.2.4 Vytvrzování jinými pryskyřicemi .....	18
1.3 APLIKACE EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC .....	18
<b>2 VYTVRZOVÁNÍ EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC</b> .....	<b>20</b>
2.1 VISKOZIMETRIE .....	22
2.2 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE (DSC) .....	23
2.3 DIELEKTRICKÁ ANALÝZA .....	24
2.4 DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA .....	25
<b>3 STANOVENÍ CÍLŮ PRÁCE</b> .....	<b>28</b>
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>29</b>
<b>4 EXPERIMENT</b> .....	<b>30</b>
4.1 EPOXIDOVÉ SYSTÉMY .....	30
4.2 VYTVRZOVÁNÍ PRYSKYŘIC.....	31
4.2.1 Vyhodnocování vytvrzovacích křivek .....	32
<b>5 DOSAŽENÉ VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>34</b>
5.1 VYHODNOCENÍ $G'$ , $G''$ , KOMPLEXNÍ VISKOZITY VYTVRZOVACÍHO SYSTÉMU.....	34
5.2 VYHODNOCENÍ VYTVRZOVÁNÍ PRO VZORKY SE STEJNÝM MNOŽSTVÍM AZINU .....	47
5.3 VYHODNOCENÍ DAT PRO VZORKY SE STEJNÝM MNOŽSTVÍM DIKYANDIAMIDU.....	50
5.4 VYHODNOCENÍ VYTVRZOVACÍCH CHARAKTERISTIK V ZÁVISLOSTI NA TEPLOTĚ A MNOŽSTVÍ VYTVRZOVACÍHO ČINIDLA .....	54
5.4.1 Vyhodnocení vytvrzovacích charakteristik s různým obsahem dikyandiamidu.....	54
5.4.2 Vyhodnocení vytvrzovacích charakteristik s různým obsahem azinu .....	57
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>61</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>62</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>66</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>67</b>
<b>SEZNAM GRAFŮ</b> .....	<b>68</b>
<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>70</b>



## ÚVOD

Epoxidové pryskyřice tvoří významnou skupinu pryskyřic, zasahujících do různých aplikačních úseků. Jde o relativně mladé produkty. [1]

V roce 1946 byl uveden první obchodní typ na švýcarských vzorkových trzích firmou Ciba. Zde bylo předvedeno lepení lehkých slitin pomocí aralditu I. Ve stejnou dobu poskytla Ciba čtyřem elektrotechnickým firmám epoxidy pro elektroizolační materiály. Souběžně s výzkumem Ciby probíhaly práce americké firmy Shell s epoxidy pro povrchovou ochranu. Patenty firmy Ciba začínají červencem 1945, americké patenty se datují již od září 1943. Mezi první země vyrábějící epoxidové pryskyřice se řadilo i Československo.

Epoxidové pryskyřice se vyrábějí z větší části na bázi dianu (bisfenolu A, 2,2 – bis (4 – hydrofenylpropanu)), z dalších typů jsou to novolakové epoxidy, cykloalifatické epoxidy a typy na bázi dusíkatých sloučenin. [1]

Tyto pryskyřice mají výhodné použití pro spojení uhlíkových a grafitových vláken, v elektrotechnice, slévárenství, plastikářském průmyslu, v automobilovém průmyslu, v letectví. [1,2]

Především plné využití jejich vlastností, jako je např. dobrá tepelná odolnost, umožní jejich správná aplikace. [1,2,3]

Epoxidové pryskyřice se vyznačují velmi dobrými, vlastnostmi jako jsou chemická odolnost, odolnost proti povětrnostnímu stárnutí, elektroizolační vlastnosti aj. a lze říct, že patří k nejodolnějším reaktoplastům. Na druhé straně ale vykazují vlastnosti, které je třeba s ohledem na jejich aplikace vylepšit.[1]

## I. TEORETICKÁ ČÁST

## 1 EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE

Pojmem epoxidové pryskyřice se označují sloučeniny, které obsahují ve své molekule více než jednu epoxidovou (oxiranovou) skupinu. [1, 2] Nejběžnější typy epoxidových pryskyřic obsahují glycidylovou skupinu. [3] Epoxidová skupina je velmi reaktivní a na její reaktivitě s velkým počtem látek, vedoucí k zesíťovaným makromolekulárním produktům, spočívají aplikace těchto pryskyřic jako lepidel, zalévacích a lisovacích hmot, laminátů a lékařských pryskyřic. [4]

Při vytvrzování se neodštěpují vedlejší produkty a dochází jen k malému smrštění. Vytvrzené produkty mají výbornou přilnavost na kovy, sklo, keramiku, dřevo, aj. Mají velmi dobré chemické a elektroizolační vlastnosti v poměrně široké oblasti teplot, cenná je i jejich značná odolnost vůči vodě, roztokům alkálií a kyselin a některým rozpouštědlům [1]

Za běžných podmínek jsou prakticky neomezeně skladovatelné. Nízkomolekulární typy jsou rozpustné v aromatických uhlovodících, vysokomolekulární hlavně v ketonech a esterech.

Jsou to bezbarvé, nažloutlé hmoty s konzistencí kapalin až tvrdých, křehkých látek. [4]

Epoxidové pryskyřice jsou charakterizovány např.:

- Viskozitou,
- Epoxiekvivalentem,
- Hydroxiekvivalentem,
- Molekulovou hmotností a distribucí molekulových hmotností,
- Bodem gelace,
- Teplotou vytvrzování. [5]

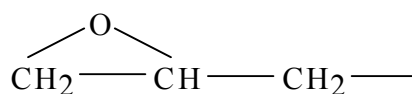
Epoxidové pryskyřice lze připravit např. epoxidací nenasycených sloučenin:

- Katalytickou oxidací v plynné nebo kapalně fázi kyslíkem, ozonem nebo oxidačními činidly jako kyselinou chromovou nebo manganistanem;
- Epoxidací organickými peroxykyselinami nebo anorganickými peroxokyselinami a jejich deriváty předem připravenými nebo vznikajícími při procesu;

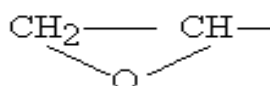
- Epoxidací přes halogenhydriny a jejich deriváty;
- Biologickou epoxidací. [3]

Epoxidové pryskyřice lze v zásadě rozdělit na dvě skupiny:

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



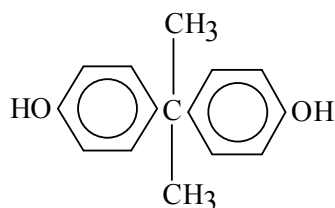
Obrázek 1 Glycidyllová skupina [3]



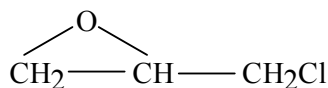
Obrázek 2 Epoxidová skupina [3]

## 1.1 Epoxidy na bázi dianu

V první řadě zde patří glycidylethery 2,2 – bis (4-hydroxyfenyl) propanu (dianu, bisfenolu A), jejichž výroba představuje velkou část světové produkce epoxidových sloučenin. [3]

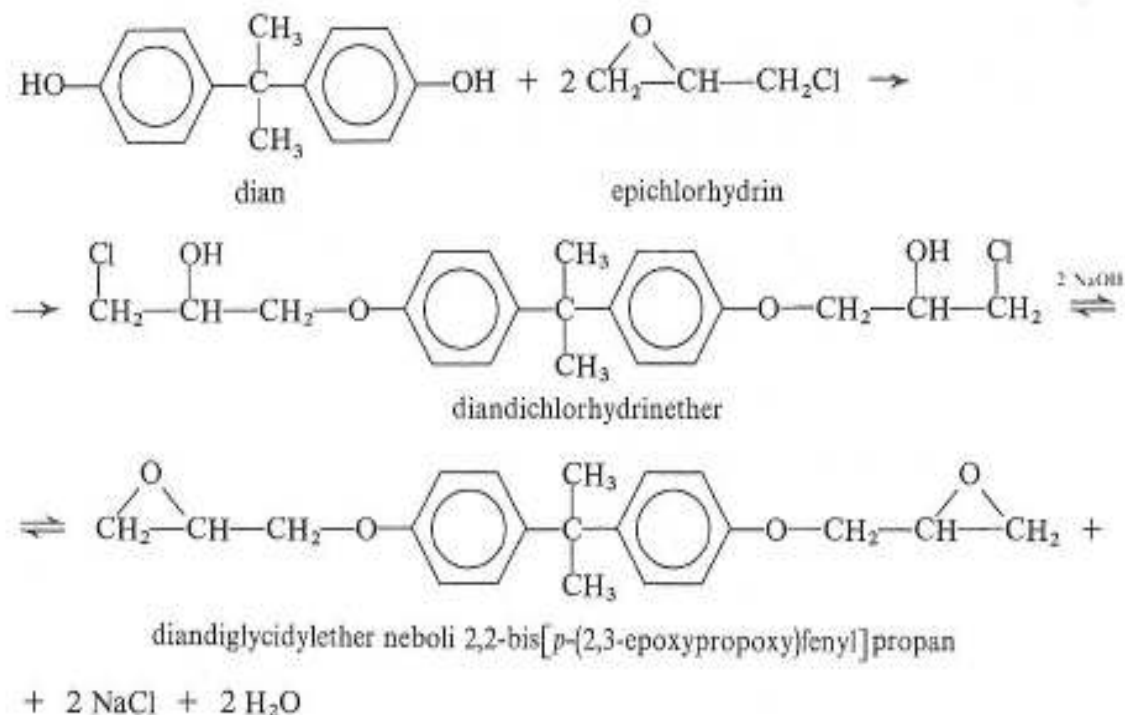


Obrázek 3. Dian [3]



Obrázek 4 Epichlorhydrin [3]

Připravují se alkalickou kondenzací dianu s epichlorhydrinem nebo ojediněle s 1,3-dichlor-2-propanolem. Při této kondenzaci probíhají dvě hlavní reakce: nejprve adice epoxidové skupiny epichlorhydrinu na fenolický hydroxyl, katalyzovaná přítomností alkálií, potom odštěpení chlorovodíku ze vzniklých chlorhydrinetherů za vzniku epoxidových skupin:



Obrázek 5 Alkalická kondenzace dianu s epichlorhydrinem [1]

Pryskyřice o různé relativní molekulové hmotnosti se připravují vzájemným poměrem dianu a epichlorhydrinu a pohybují se v rozsahu 380 až 5000. Epichlorhydrin v přebytku účinkuje jako pomocné rozpouštědlo, které je možno do značné míry regenerovat. [3]

Čím méně epichlorhydrinu připadá na 1 mol dianu, tím vyšší je molekulová hmotnost výsledné pryskyřice. [1]

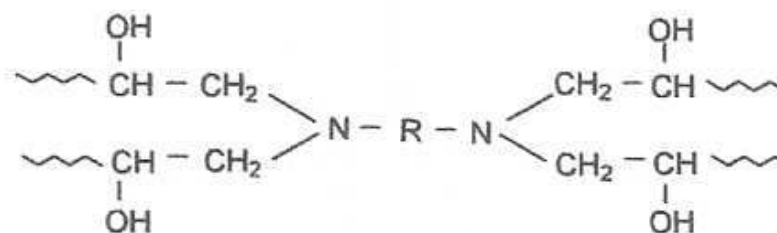
## 1.2 Vytvrzování epoxidových pryskyřic

Vytvrzování epoxidových pryskyřic je proces, ve kterém se pomocí chemických reakcí převádějí nízkomolekulární, rozpustné a tavitelné epoxidové monomery a oligomery na netavitelné a nerozpustné polymery, které mají převážně trojrozměrnou strukturu. Epoxidové pryskyřice dosahují po vytvrzení řady nových vlastností, jako je mechanická pevnost, rozměrová stálost, tepelná odolnost apod., které jsou pro většinu aplikací nezbytné. [3, 6]

Vytvrzování epoxidových pryskyřic se uskutečňuje různými způsoby:

- Polyadici probíhající na epoxidových skupinách;
- Polykondenzací na přítomných hydroxylových skupinách;
- Polymerací epoxidových skupin. [2]

Nejvýznamnější je vytvrzování polyaminy a anhydridy polykarboxylových kyselin. [1]



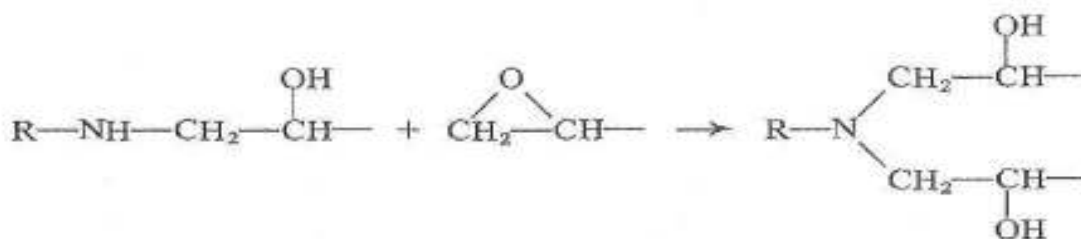
Obrázek 6 Struktura vytvrzené epoxidové pryskyřice [1]

### 1.2.1 Vytvrzování polyaminy

Primární a sekundární alifatické polyaminy dovolují vytvrzovat epoxidové pryskyřice za normální teploty. Reakce probíhá za vzniku hydroxylové a sekundární aminoskupiny. Vzniklá sekundární aminoskupina reaguje stejným způsobem za vzniku terciální aminoskupiny. [1, 3]

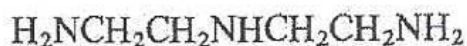


Obrázek 7 Vznik hydroxylové a sekundární aminoskupiny [1]



Obrázek 8 Reakce sekundární aminoskupiny za vzniku terciární aminoskupiny [1]

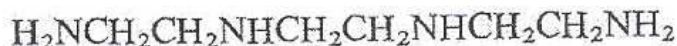
Polyamin v molekule musí mít minimálně 3 aktivní atomy vodíku pro vznik sítě. Nejčastěji se z aminů používají diethylentriamin, dipropylentriamin, triethylentetramin aj. [3]



Obrázek 9 Diethylentriamin [1]



Obrázek 10 Dipropylentriamin [1]



Obrázek 11 Triethylentetramin [1]

Reakce epoxidů s aminy má autokatalytický charakter, reakční rychlost je na začátku nižší než ve střední části konverzní křivky. Vzrůst rychlosti je přičítán katalytickému vlivu vznikajících hydroxylů. Na reakční rychlost mají vliv látky obsahující hydroxylovou skupinu. Řada látek tuto reakci naopak zpomaluje. A to zejména voda, nitrily, dioxany a nejvíce ketony. [3]

Epoxidové pryskyřice vytvrzené polyaminy se používají jako lepidla, tmely, nátěrové hmoty a lité podlahoviny. [1]

Potřebné množství tvrdidla se vypočte z epoxidového ekvivalentu použité pryskyřice a aminového ekvivalentu příslušného polyaminu [3]

Alifatickým polyamidům se co do účinků blíží polyaminoamidy připravované reakcí dimerních mastných kyselin s alifatickými polyaminy. Vytvrzování je pomalejší než s aminy, takže životnost směsi tvrdidla s pryskyřicí je delší. Požívají se hlavně pro dvou-složková lepidla, tmely a nátěrové hmoty. [1]

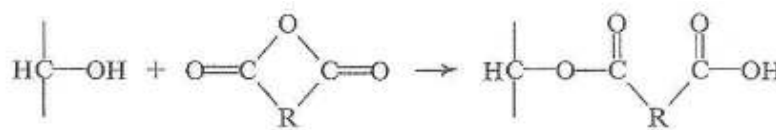
Významným tvrdidlem je dikyandiamid, který obsahuje 4 pohyblivé vodíky schopné reakce s epoxidovou skupinou. [3]

### 1.2.2 Vytvrzování anhydridy

Anhydridy patří k nejdůležitějším skupinám tvrdidel. Požívají se pro zalévací, impregnační a laminační pryskyřice v elektrotechnice v kombinaci s nízkomolekulárními typy pryskyřic a pro práškové nátěrové hmoty v kombinaci s výšemolekulárními typy pryskyřic. [1]

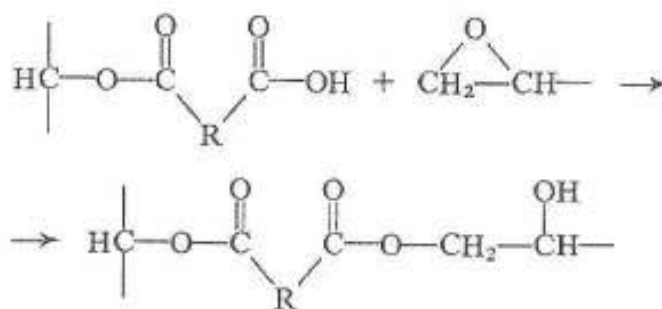
Epoxidové pryskyřice reagují s anhydridy za vzniku diesterů. [7]

Tato reakce je dvoustupňová. V prvním stupni se otevírá anhydridový kruh reakcí s alkoholickým hydroxylem za vzniku kyselého monoesteru, vzniklá karboxylová skupina reaguje dále s epoxidovou skupinou za tvorby hydroxyesteru, jehož hydroxylová skupina otvírá anhydridový kruh a tak to dále pokračuje. [3; 5]



Obrázek 12. Otevření anhydridového kruhu alkoholickým hydroxylem [1]



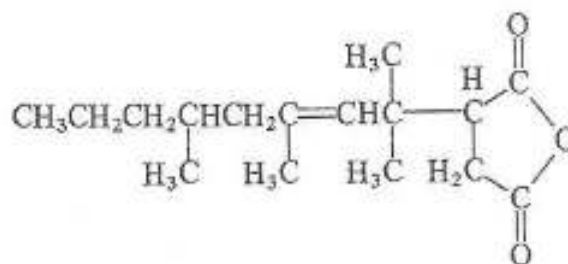


Obrázek 13 Reakce volné karboxylové skupiny s epoxidovou skupinou [1]

Jako katalyzátory se používají terciální aminy, fenoly a alkoholy.

Pro reakci epoxidových pryskyřic s anhydridy se na 1 epoxidovou skupinu počítá maximálně 1 molekula anhydridu dikarboxylové kyseliny. Teoretické množství anhydridu lze použít s 0,2 – 2 % urychlovače reakce. Jako urychlovače se používá např. benzyldimethylamin. [1]

Pro vytvrzování se používají tuhé i tekuté anhydridy. Tuhé je třeba předem roztavit nebo rozpustit za míchání v zahřáté epoxidové pryskyřici. Mezi tuhé patří např. ftalananhydrid, mezi kapalné, anhydrid kyseliny dodecenylijantarové. [1; 7]



Obrázek 14 Anhydrid kyseliny dodecenylijantarové [1]

### 1.2.3 Polymerace epoxidových pryskyřic

Polymerizace epoxidových skupin se provádí především Lewisovými zásadami nebo kyselinami, tj. látkami, které jsou schopny předávat nebo přijímat volný elektronový pár a nemají reaktivní vodíkové atomy. [2]

Vytvrzování polymerací probíhá buď aniontově nebo kationtově. [3]

U pryskyřic obsahující ještě hydroxylové skupiny je reakce složitější, neboť se jí účastní i tyto skupiny. [1]

Aniontová polymerizace je iniciována kovovými hydroxidy, sekundárními a terciálními aminy. Jedná se o postupnou polymerizaci, kde relativní molekulová hmotnost epoxidů stoupá s konverzí epoxidových skupin. Reakce je urychlována alkoholy. [3]

Kationtová polymerizace je iniciována řadou katalyzátorů jako fluorid boritý, chlorid hlinitý, chlorid železitý atd. Polymerizační stupeň závisí na typu katalyzátoru a hlavně na podmínkách při polymerizaci. Většinou bývá poměrně nízký. [3, 5]

Jako tvrdidla s krátkou životností se používá např. benzyldimethylamin. [1]

#### 1.2.4 Vytvrzování jinými pryskyřicemi

Vedle výše uvedených tvrdidel typu polyaminů a anhydridů, které se používají v daleko větším rozsahu, lze vytvrzovat epoxidové pryskyřice ještě řadou sloučenin, které však mají omezený význam. [1]

Vytvrzování epoxidových pryskyřic s jinými pryskyřicemi, se provádí zejména s těmi, které obsahují reaktivní alkoxy-methylové skupiny, jako jsou fenolformaldehydové, močovinoformaldehydové a melaminformaldehydové pryskyřice [3, 4]

V kombinaci s fenolickými pryskyřicemi poskytují epoxidové pryskyřice lakové filmy s výtečnou odolností proti chemikáliím a rozpouštědlům, s vysokou tvrdostí a dobrou vláčností. Používají se pro laky na konzervy, kovové sudy a pod.[1]

Kombinace s močovinovými a melaminovými pryskyřicemi poskytují nátěry s velmi dobrou stálostí na světle a pro lakování kovových předmětů do domácností. [1]

### 1.3 Aplikace epoxidových pryskyřic

Epoxidové pryskyřice se díky svým výborným vlastnostem používají v různých oborech pro nejrůznější aplikace. Nachází se ve stavebnictví, elektrotechnickém, chemickém, strojírenském, automobilovém, leteckém průmyslu, v zemědělství, zdravotnictví a v dalších oborech.

V elektrotechnickém průmyslu se používají při výrobě elektropřístrojů, optických vláken, na izolátory, transformátory a generátory. [8]

Důležité je i jejich použití při výrobě ortopedických protéz, umělého chrupu a brýlí.

Také se používají jako antikoroziční nátěry lodí, při výrobě sklolaminátů a pod. [9]

Epoxidová lepidla se používají dále i do kartuší, k výrobě lyží, snowboardů, hokejek a tuningových částí automobilů. [9]



Obrázek 15 Snowboardy vyrobené pomocí epoxidových pryskyřic [8]

Vysokopevnostní epoxidová lepidla se používají při lepení nejčastěji kovových konstrukcí a dílů, kde jsou kladeny vysoké nároky na pevnost spoje, teplotní odolnost a dlouhodobou stabilitu. Jsou vhodná zejména v automobilovém nebo leteckém průmyslu. [9]



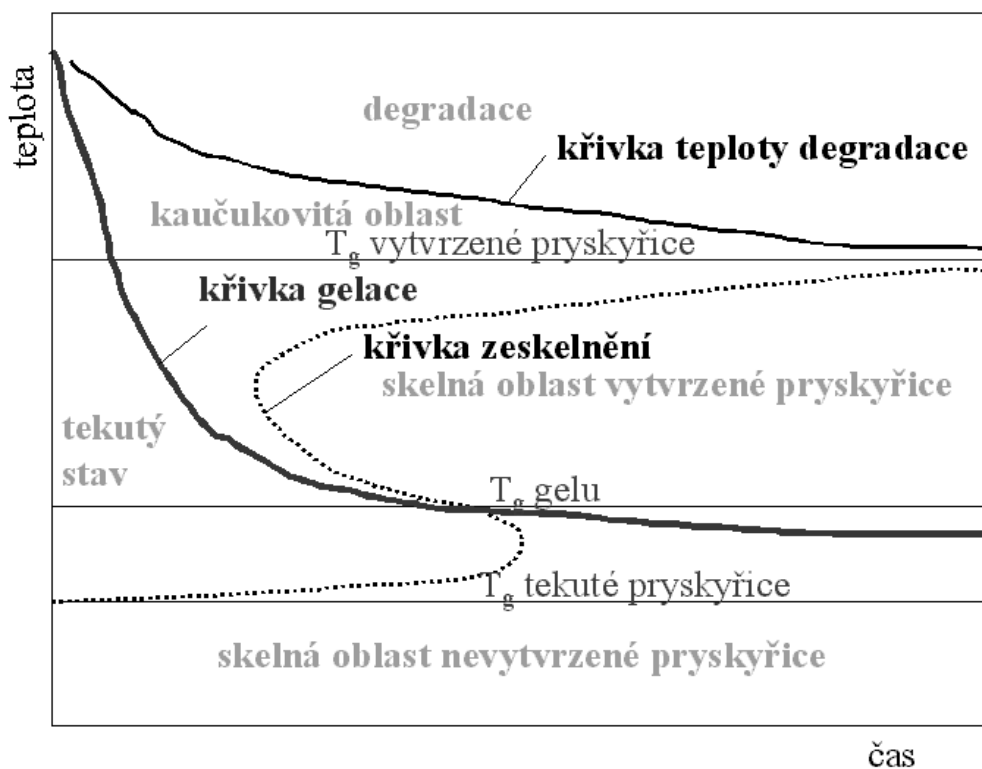
Obrázek 16 Sendvičová struktura [8]

## 2 VYTVRZOVÁNÍ EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC

Kinetiku vytvrzování lze sledovat pomocí:

- Viskozimetrie,
- Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC),
- Dielektrické analýzy,
- Dynamické mechanické analýzy (DMA),
- Infračervenou spektroskopií (FTIR),
- Fluorescenční reakcí. [2,10]

Kinetiku vytvrzovací reakce pryskyřice při různých teplotách lze v případě čisté pryskyřice (bez rozpouštědla) znázornit v diagramu TTT (“Time-Temperature-Transformation”)



Obrázek 17 TTT diagram [11]

V tomto diagramu jsou důležité následující teploty a křivky:

- Teplota skelného přechodu nevytvrzené pryskyřice,
- Teplota skelného přechodu vytvrzené pryskyřice,
- Teplota skelného přechodu gelu.

Při vzniku polymerních sítí vytvrzováním nízkomolekulárních monomerů dochází k podstatnému vzrůstu teploty skelného přechodu  $T_g$ . Pokud je  $T_g$  podstatně nižší než teplota vytvrzování  $T_c$  a reakce probíhá v homogenním prostředí, je průběh reakce řízen chemicky. To znamená, že rychlost reakce a vznikající struktura závisí na reaktivitě funkčních skupin. Jestliže  $T_g$  se blíží  $T_c$ , prochází systém hlavní přechodovou oblastí, ve které dochází k brzdění segmentálních pohybů řetězců a chemická reakce je spíše řízena těmito pohyby než faktory chemickými. Při dostatečném vzrůstu  $T_g$  nad  $T_c$  se reakce prakticky zastaví. V průběhu vytvrzování epoxidových pryskyřic  $T_g$  často přesáhne  $T_c$  a vytvrzování se zastaví ještě před zreagováním všech funkčních skupin. Z technologického hlediska je zajímavý vztah mezi reakční teplotou  $T_c$  a teplotou skelného přechodu v bodě gelace  $(T_g)_g$ . A to zejména pro případ, že  $T_c$  je menší než  $(T_g)_g$ . [1, 5]

Důležité je pásmo teplot ležících mezi  $T_g$  vytvrzené pryskyřice a nosem oblasti skelného stavu pryskyřice (obr. 17). Ve zmíněném pásmu teplot je doba potřebná pro dokonalé vytvrzení pryskyřic nejkratší. Z diagramu TTT lze určit i časy a teploty, při nichž je možno uskutečnit různé technologické operace. Pro zpracování pryskyřice jsou důležité přechodové teploty, křivky: [11]

- Křivka gelace (želatinace),
- Křivka určující konec síťovacích reakcí v tuhé pryskyřici,
- Křivka počátku tepelné degradace pryskyřice. [11, 12]

Tyto křivky zásadním způsobem podmiňují technologii zpracování kompozitního výrobku. [12]

Pryskyřice může být ve stavu:

- Kapalném,
- Ve stavu gelu – kaučukové chování,

- Sklovitým (po vytvrzení),
- Sklovitým (za nízkých teplot).[11]

Epoxidové pryskyřice jsou při teplotě 20 °C většinou v kapalném stavu, některé vícefunkční typy, tvrzené obvykle aromatickými tvrdidly a anhydridy, mohou být za normální teploty v tuhém stavu. Zahřátím se stávají plastickými a dají se libovolně tvarovat. Po vytvrzení anebo za nízkých teplot může mít pryskyřice neusprádanou strukturu – amorfní. Ve sklovitém stavu je pryskyřice tvrdá a křehká, dochází pouze k nepatrným pružným deformacím, vlivem mechanického napětí.[11,12] A také ve stavu gelu, kdy má kaučukovité chování. Kaučukovitým chováním rozumíme možnost reversibilního protažení. Pryskyřice se v tomto stavu změní v elastickou hmotu s nízkým modulem pružnosti a dále zde ztrácí schopnost protékat a vzlínat mezi vlákny. [11,13]

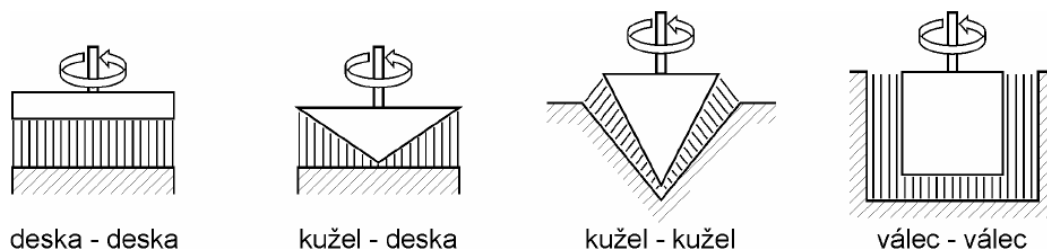
## 2.1 Viskozimetrie

### Rotační viskozimetry

Rotační viskozimetry jsou založeny na měření trojné síly, kterou působí rotující kapalina na element zavěšený na torzním vlákně. Měřená látka je umístěna ve šterbině mezi dva elementy. Jeden z elementů se otáčí konstantní úhlovou rychlostí. Vnitřním třením kapaliny je otáčivý moment přenášen na druhý element, zavěšený na torzním vlákně. Po ustavení rovnováhy se měří úhel pootočení elementu od původní polohy, který je úměrný úhlové rychlosti a viskozitě kapaliny. [14]

Rozlišujeme typy:

- Deska – deska,
- Kužel – deska,
- Kužel – kužel,
- Válec – válec.



Obrázek 18 Typy rotačních viskozimetrů [15]

## 2.2 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)

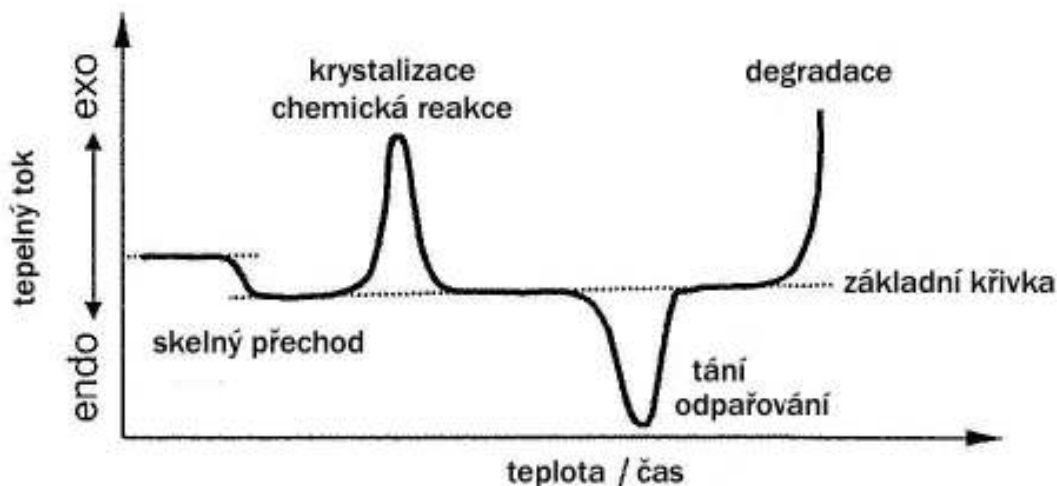
Diferenciální snímací kalorimetrie je založena na měření energie (elektrického příkonu) potřebné k udržení stejné teploty měřeného a referenčního vzorku. Oba vzorky se zahřívají konstantní rychlostí a rozdíl jejich tepelných příkonů, který je potřebný k udržení nulového teplotního rozdílu  $d\Delta H/dt$ , se registruje. Měří se entalpie přeměn probíhajících v zahřívávaném vzorku. Výsledkem měření je křivka závislosti změny entalpie  $\Delta H$  na teplotě. [16]

Metodu DSC lze použít k rychlé identifikaci polymerů, k hodnocení kopolymerů, polymerních směsí a slitin. Dále ke studiu nerovnovážných stavů a přeměn v makromolekulárních soustavách (termoplastech, reaktoplastech a elastomerech). A také ke studiu kinetiky vytvrzování. [17]

Určování charakteristik tepelně zbarvených dějů:

- Teploty skelného přechodu a teplot tání a krystalizace, entalpie tání a krystalizace,
- Krystalinity,
- Měrné tepelné kapacity,
- Polymorfních přeměn,
- Procesů vytvrzování,
- Degradčních procesů [1, 18, 19]

Procesy, které zvyšují entalpii jako například tání, odpařování a teplota skelného přechodu jsou endotermické. Naopak procesy krystalizace, postupného síťování nebo dekompozice jsou exotermické. [19,20, 21, 22, 23, 24]



Obrázek 19 Schéma možných přeměn při měření DSC [19]

### 2.3 Dielektrická analýza

Elektrické vlastnosti materiálů chápeme jako jejich odezvy nebo reakce při působení vnějšího elektrického pole na jejich strukturu. Odezva látek na působení elektrického pole má dva mezní případy, a to vratný nevratný. [25]

Pojmem dielektrikum označujeme látku, skrz kterou může procházet proud, ale také v ní může existovat. To je dáno tím, že náboje v dielektriku jsou víceméně vázány a nemohou se vlivem vnějšího elektrického pole pohybovat tak jako je tomu u vodičů. Polymerní látky se chovají jako dielektrika a jejich vodivost je velmi malá.[25,26]

Při dielektrické analýze se měří relativní permitivita (tzv. dielektrická konstanta) a dielektrický ztrátový faktor polárních polymerů. Permitivita má vztah k množství uložené elektrické energie rozptýlené v materiálu ve formě tepla. Určuje míru vlivu rozpouštědla na sílu, kterou se přitahují dva opačné náboje. Relativní permitivitu lze definovat jako poměr kapacit kondenzátoru se vzorkem a vakuem. Často je kapacita kondenzátoru s vakuem zastoupena kapacitou kondenzátoru se vzduchem, zejména tehdy, pokud se jedná o relativní měření a sledování změn permitivity v závislosti na složení směsi. Kondenzátor je reprezentován měřicí nádobkou, mezi jejichž stěny se vloží zkoumaná látka jako dielektrikum. Princip odpovídá rezonanční metodě, to znamená, že po připojení nádobky je



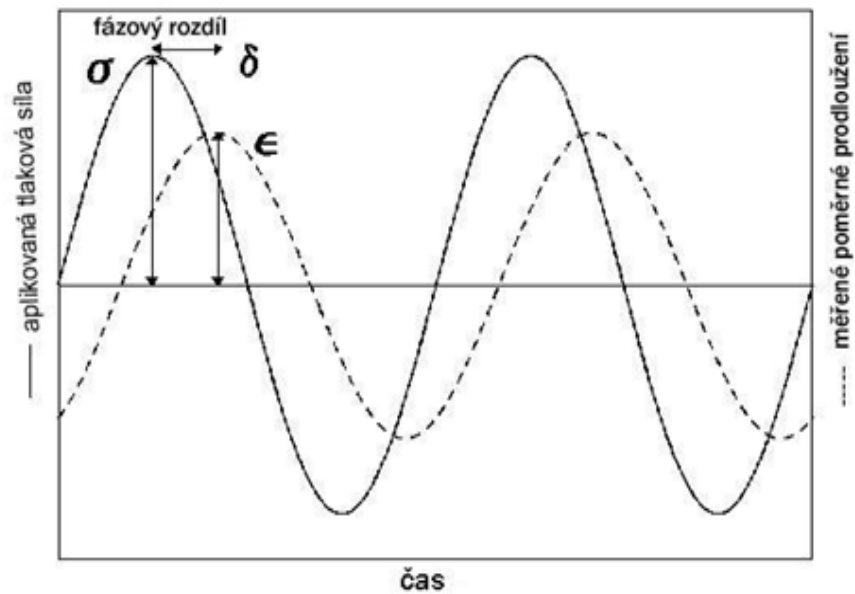
změněna charakteristika obvodu a do rezonance obvod dostaneme pomocí ladícího kondenzátoru, takže celková rezonanční kapacity je složena z dílčích kapacit.[26]

## 2.4 Dynamická mechanická analýza

Dynamicko - mechanickou analýzou (DMA), lze charakterizovat polymerní materiál závislostí modulu útlumu, neboli ztrátového úhlu, na teplotě popřípadě na čase. Tím jsou poskytnuty základní údaje o mechanických vlastnostech, které mají přímý vztah ke zpracování a především ke zpracovatelnosti a použitelnosti výrobku. Metoda DMA je citlivá na posuzování sekundárních přechodů v polymerech. Lze ji také použít k určení: teploty skelného přechodu, bodu měknutí a tání, mechanických ztrát v materiálu (charakterizuje jeho tlumící schopnost), tečení (postupná změna rozměrů materiálu při zatížení), stupně krystalizace, míry orientace, body zesílení, dlouhodobé teplotní stability (stárnutí materiálu). [27] Tato metoda se používá pro měření mechanických vlastností viskoelastických materiálů jako funkce teploty nebo frekvence, když je materiál deformován vlivem periodické síly nebo posunu. Mezi materiály, které mohou být analyzovány, patří termoplasty, reaktoplasty, kompozity, elastomery, keramika a kovy. [2, 28]

DMA je použitelná pro měření přechodů v polymeru, které nelze detekovat jinými metodami. Pomocí této metody lze také mimo jiné měřit teplotu skelného přechodu a to buď pomocí inflexního bodu na křivce elastického modulu anebo pomocí maxim křivek ztrátového modulu a ztrátového faktoru. [29, 30, 31, 32]

Při dynamickém mechanickém testování se na vzorek aplikuje střídavé namáhání sinusového průběhu a měří se výsledné napětí. Napěťový signál u viskoelastických látek lze rozložit do dvou složek. Elastické napětí  $\sigma'$ , které je fázi s namáháním, viskózní napětí, které je ve fázi s rychlostí namáhání. Elastické a viskózní napětí závisí na vlastnostech materiálu. [33, 34, 35]



Obrázek 20 Sinusová oscilace a odezva lineárně viskoelastického materiálu [19]

Během dynamického namáhání se deformace zpožďuje za napětím, což je pro sinusový průběh popsáno vztahy:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

Kde  $\sigma$  je okamžité napětí

$\sigma_0$  je amplituda napětí

$\gamma$  je okamžitá deformace

$\gamma_0$  je amplituda deformace

$\delta$  je ztrátový (fázový) úhel

$t$  je čas

$\omega$  je frekvence

Ztrátový úhel je mírou disipované energie přeměněné na teplo během dynamického cyklu.

Viskoelastické materiály mají  $\delta$  v rozmezí  $0 - \pi/2$ . [33]

Pro komplexní modul  $G^*$  a s ním spojené moduly - soufázový  $G'$  a ztrátový  $G''$  je dána následující rovnice:

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (3)$$

Nejčastěji používaná deformace je smyková:

$$G = G' + iG'' \quad (4)$$

Pro vyjádření výše uvedených modulů se používá:

$$G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \sin(\delta) \quad (5)$$

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot \cos(\delta) \quad (6)$$

*Soufázový modul  $G'$*  - reálná část komplexního dynamického modulu - je mírou elastického odporu materiálu proti deformaci. Určuje hodnotu energie akumulované a uvolněné v jednotce objemu za jednu periodu. Ze strukturního hlediska odráží zdánlivou tuhost makromolekulárních řetězců.

*Ztrátový modul  $G''$*  - imaginární část komplexního modulu je mírou přenosu energie mezi molekulami. Charakterizuje mechanické ztráty a určuje množství energie, která se přemění na teplo za periodu deformace. [36,37, 38, 39]

Dynamická mechanická analýza je velmi důležitá pro interpretaci mechanických vlastností pryskyřic. [40]

### 3 STANOVENÍ CÍLŮ PRÁCE

Hlavním cílem diplomové práce bylo studium vytvrzování epoxidových systémů při různých teplotách a složení vytvrzovacích systémů. A vyhodnocení a diskutování dosažených výsledků.

Metodou DMA bylo vytvrzováno šest vzorků s různým obsahem síťovadel, a to azinu a dikyandiamidu. Vytvrzování bylo prováděno při teplotách 90, 100, 110, 120 °C. Výsledkem byly hodnoty jako elastický a viskózní modul, fázový úhel a komplexní viskozita. Dále byly získány informace o kinetice vytvrzování jednotlivých pryskyřic.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 EXPERIMENT

### 4.1 Epoxidové systémy

Praktická část je zaměřena na pryskyřice s různými vytvrzovacími systémy (viz tabulka) a kinetiku jejich vytvrzování.

Pryskyřice na bázi Bisfenolu A (epoxiekvivalent 0,31)	Dikyandiamid (%)	Azin (%)
A1	1,96	3
A2	2,548	3
A3	3,136	3
A4	3,92	3
A5	3,92	1
A6	3,92	5

Tabulka 1 Epoxidové pryskyřice na bázi Bisfenolu A

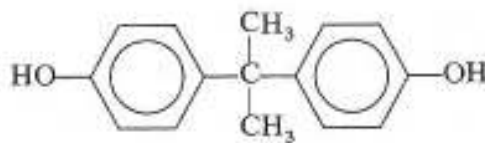
#### Epoxiekvivalent

Norma ČSN EN 1877-1 popisuje postup stanovení epoxiekvivalentu a platí pro všechny epoxidové systémy. Stanovený epoxidový ekvivalent se obvykle uvádí jako informativní údaj v původní obchodní dokumentaci výrobku.

Epoxiekvivalent je hmotnost pryskyřice v gramech, odpovídající jednomu molu epoxidové skupiny. [40]

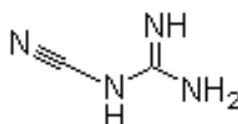
#### Bisfenol A

Bisfenol A se připravuje kondenzací fenolu a acetonu v přítomnosti kyselého katalyzátoru (kyseliny sírové nebo kyseliny chlorovodíkové). Reakce je exotermní a probíhá za zvýšené teploty a výsledný produkt se pak čistí krystalizací [24]

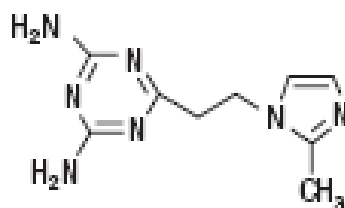


Obrázek 211 Bisfenol A [41]

Síťovadla:



Obrázek 22 Dikyandiamid [42]



Obrázek 23 Azin [43]

## 4.2 Vytvrzování pryskyřic

Vytvrzování jednotlivých vzorků bylo prováděno na reometru Bohlin Gemini (Malvern Instruments UK). Oscilující horní deska o průměru 25 mm a stacionární deska byly odděleny mezerou 1,0 mm.



Obrázek 24 Rheometr Bohlin Gemini

DMA podmínky:

Frekvence 1 Hz

Teplota: 90, 100, 110 a 120 °C

Tloušťka štěrby 1 mm.

Pro každý vzorek byla provedena 2 měření, ze kterých se počítal průměr a směrodatná odchylka.

Vytvrzování vyhodnocováno podle normy ASTM D 4473-03.

#### 4.2.1 Vyhodnocování vytvrzovacích křivek

Z průběhu závislostí viskoelastických vlastností na čase se vyhodnocuje řada parametrů důležitých pro proces vytvrzování a to:

- Soufázový (elastický) modul ve smyku –  $G'$  (Pa),
- Ztrátový (viskózní) modul ve smyku  $G''$  (Pa),
- Fázový úhel  $\delta$  (°),
- Komplexní viskozita  $\eta^*$  (Pa.s).



Závislosti jednotlivých veličin na čase v procesu vytvrzování jsou znázorněny na obrázku 25.

Počáteční viskozita, je viskozita vzorku v čase 0, tj. těsně po uzavření měřící geometrie a zahájení experimentu.

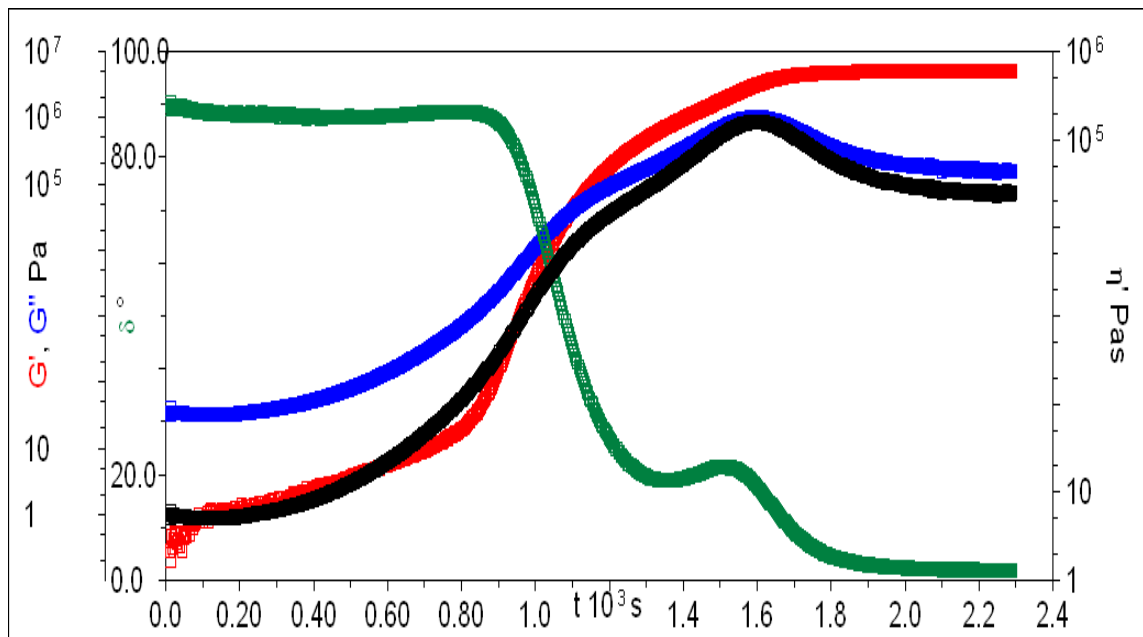
Minimální viskozita se na křivce nachází v nejnižším bodě na křivce.

Počátek vytvrzování se nachází na průsečíku dvou přímk a to tečny přímkou minima viskozity a přímkou vyznačující následný vzestup viskozity.

Dynamickým bodem gelace pryskyřice se nazývá oblast, kde viskozita po minimu nabývá hodnoty 100 Pa.s.

Poměr  $G''/G'$  se nazývá tangens delta.  $G''/G' = 1$ , což je průsečík křivek modulů, se definuje jako bod gelace.

Bod vytvrzení se nachází na průsečíku dvou přímk a to tečny maxima  $G'$  a přímkou vyznačující předešlý vzestup  $G'$ . [22; 44]



Obrázek 25 DMA záznam závislosti souřazového modulu  $G'$ , ztrátového  $G''$ , komplexní viskozity a fázového posunutí na době vytvrzování

## 5 DOSAŽENÉ VÝSLEDKY A DISKUZE

V experimentální části byly vyhodnocovány vzorky A1 – A6. Vzorky A1 – A4 obsahovaly stejné množství azinu a to 3 %, ale různé množství dikyandiamidu. Vzorky A4 – A6 obsahovaly stejné množství dikyandiamidu, (3,92 %) a různé množství azinu. Podrobnosti jsou uvedeny v tabulce 1.

### 5.1 Vyhodnocení $G'$ , $G''$ , komplexní viskozity vytvrzovacího systému

Pomocí dynamicko-mechanické analýzy byly stanoveny průběhy časových závislostí viskoelastických modulů  $G'$  a  $G''$  při vytvrzování za různých teplot. Na počátku vytvrzovacího procesu je větší  $G''$  než  $G'$ , protože systém je v tekutém stavu. Postupně se oba moduly zvyšují a v bodě gelace se jejich hodnoty vyrovnají ( $G''=G'$ ). Dále je větší  $G'$  než  $G''$ . Modul  $G'$  dále stoupá do dosažení ustálené hodnoty. Hodnoty modulu  $G''$  vzrůstají do maxima a poté klesají. V tomto místě probíhají poslední síťovací reakce a vzorek přechází z kapalného do pevného stavu.

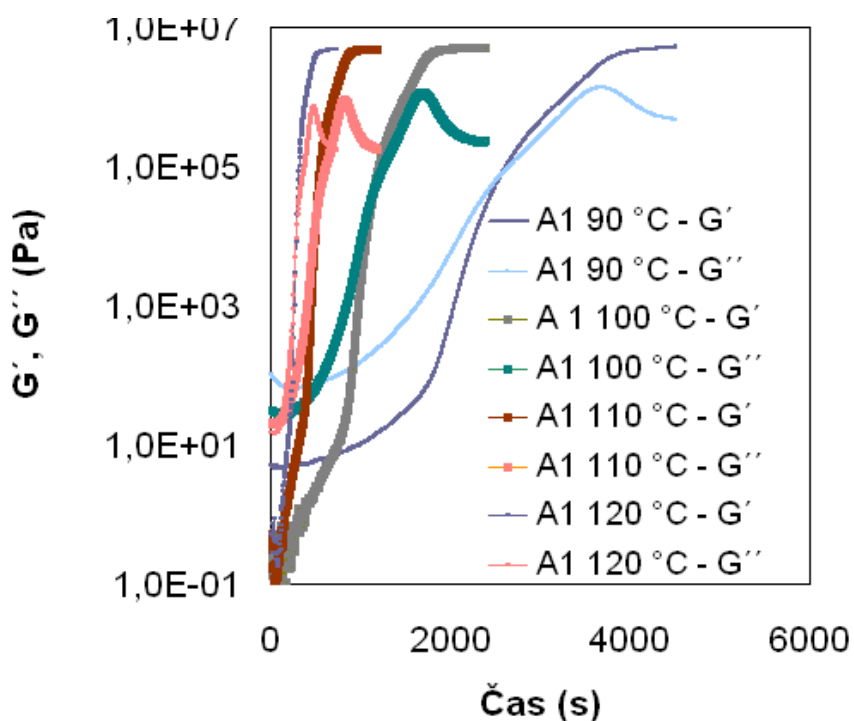
Závislosti pro vzorky A1 – A6 jsou znázorněny v grafech 1 - 6.

Z těchto závislostí lze vyhodnotit bod gelace, což je průsečík křivek  $G'$  a  $G''$ . V bodu gelace je nastartována síťovací reakce, ale pryskyřice není ještě zesíťovaná. Dále lze ze závislostí charakterizovat bod vytvrzení, který se naopak nachází na průsečíku dvou přímk a to tečny  $G'$  a přímky vyznačující předešlý vzestup  $G'$ . Tento bod vyznačuje dobu, za kterou je pryskyřice již vytvrzená. S rostoucí teplotou nastane bod gelace i bod vytvrzení rychleji. Hodnoty bodů gelace a bodu vytvrzení pro jednotlivé vzorky a teploty jsou uvedeny v tabulkách 2 – 7.

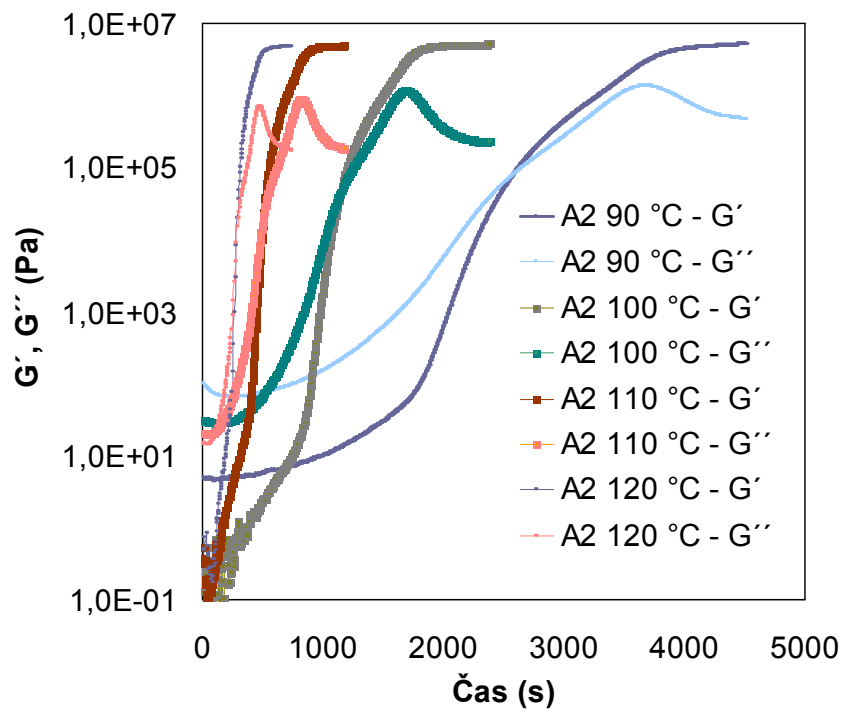
Další parametr, který se mění při vytvrzování v závislosti na čase a teplotě je komplexní viskozita. Závislosti pro vzorky A1 – A6 jsou v grafech 7 – 12. Na začátku vytvrzování nabývá viskozita jednotlivých vzorků hodnot počáteční viskozity. Poté klesá do svého minima, kde se ustálí v plató. Viskozita poklesne na minimální hodnotu v důsledku ohřevu vzorku na teplotu vytvrzování. Délka plató s minimální viskozitou se mění s teplotou vytvrzování. Za nízkých teplot je delší, protože déle trvá, než se nastartují vytvrzovací reakce, které způsobují následný prudký nárůst viskozity v důsledku síťování pryskyřice. Z této závislosti komplexní viskozity na čase lze vyhodnotit parametry, jako jsou počáteční viskozita, minimální viskozita, počátek vytvrzování a dynamický bod gelace. Počáteční viskozita, je viskozita vzorku v čase 0 s, tj. těsně po uzavření měřící geometrie a zahájení ex-

perimentu. Hodnoty minimální viskozity se nacházejí v nejnižším bodě křivek. Počátek vytvrzování se nachází na průsečíku dvou přímk a to tečny minima viskozity a přímky vyznačující následný vzestup viskozity. Dynamický bod gelace je čas, kdy komplexní viskozita nabývá hodnoty 100 Pa.s. Tyto charakteristiky jsou uvedeny v tabulkách 2 – 7.

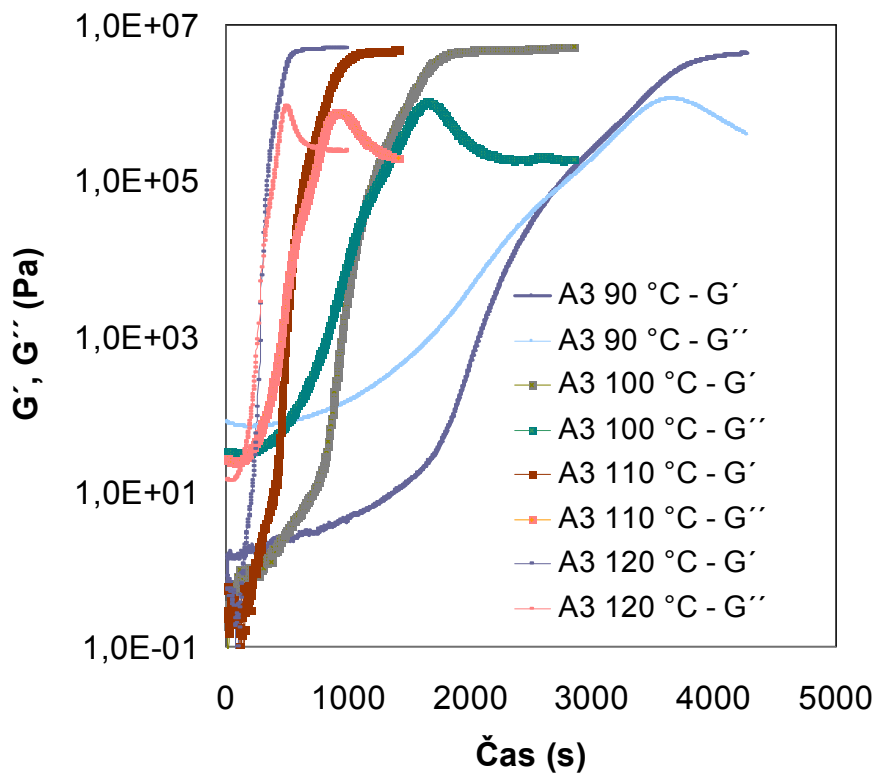
Z vyhodnocených dat je patrné, že s rostoucí teplotou nastanou hodnoty minimální viskozity, počátku vytvrzování a dynamického bodu gelace rychleji. Důležitou hodnotu při zpracování pryskyřic představuje 10 Pa.s. Ta je vyznačena v grafech 7 – 20. Při impregnaci vláken je důležité, aby pryskyřice měla co nejmenší viskozitu, naopak při konečném zpracování viskozitu větší, aby nedošlo k jejímu vymačkávání. Zkušenosti ukazují, že pro technologii pultruze, je hodnota viskozity kolem 10 Pa.s nejvhodnější. Je proto důležité znát teplotní podmínky a v souvislosti s probíhajícím síťováním také časový interval, po který má pryskyřice vhodnou tekutost. Z grafů 7 – 20 je patrné, že je minimální viskozita vzorků s výjimkou A4 větší než 10 Pa.s při teplotě 90 °C. S rostoucí teplotou minimální viskozita klesala pod hodnotu 10 Pa.s a doba, po kterou byla viskozita kolem 10 Pa.s se zkracovala.



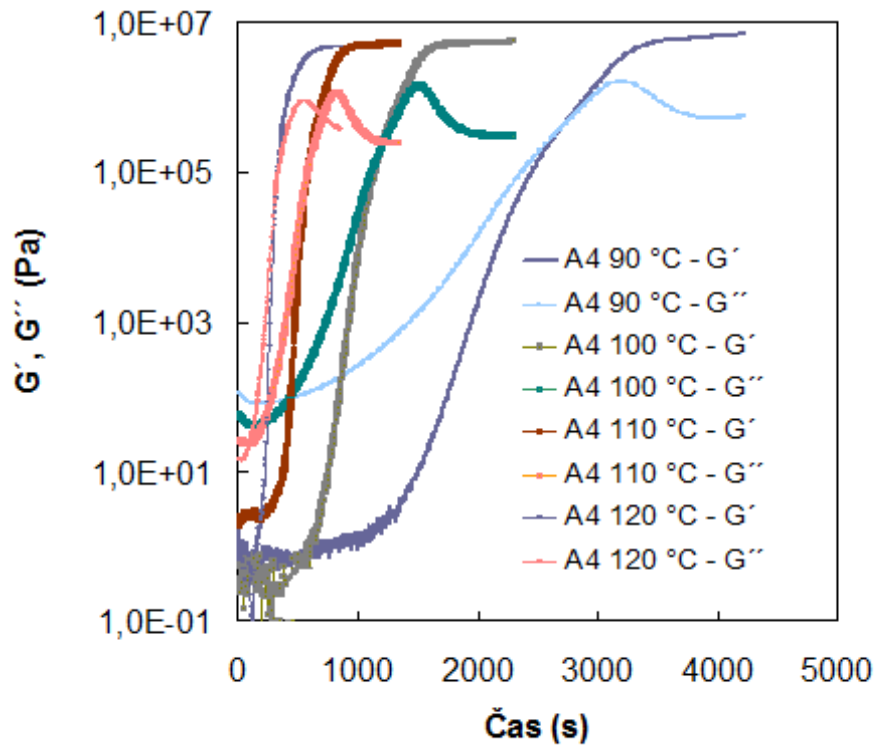
Graf 1 Závislost  $G'$ ,  $G''$  na čase při různých teplotách, vzorek A1



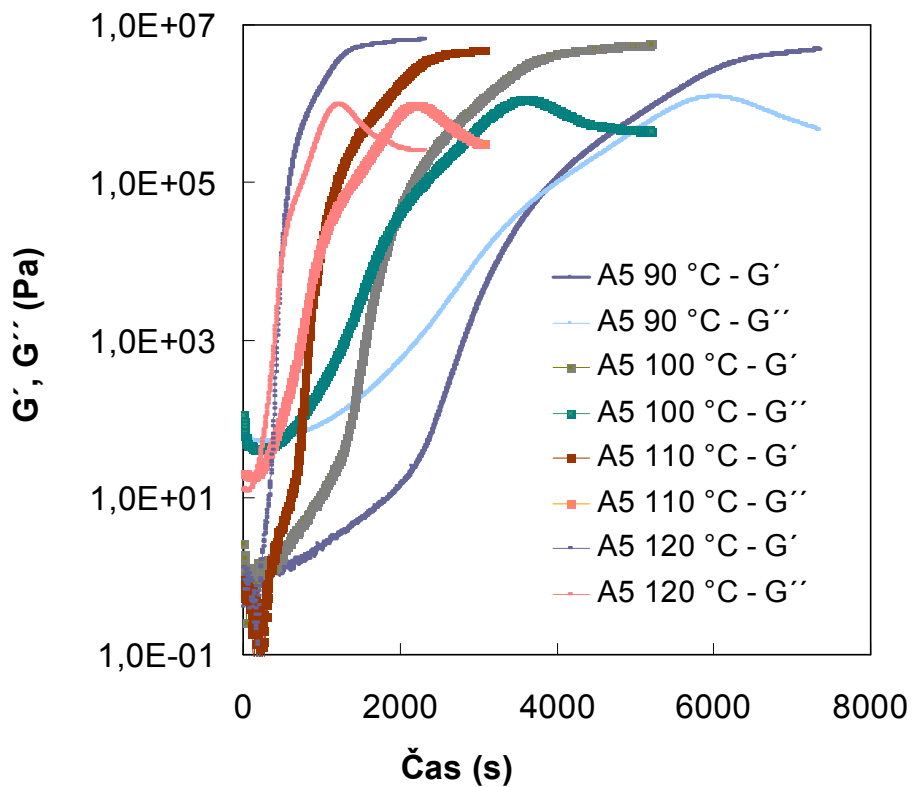
Graf 2 Závislost  $G'$ ,  $G''$  na čase při různých teplotách, vzorek A2



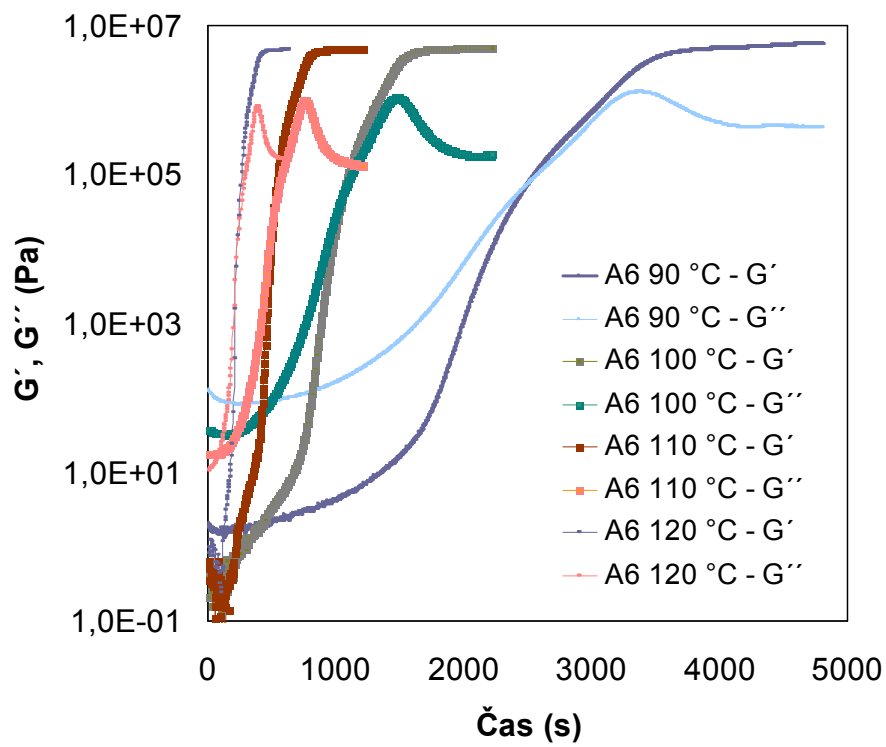
Graf 3 Závislost  $G'$ ,  $G''$  na čase při různých teplotách, vzorek A3



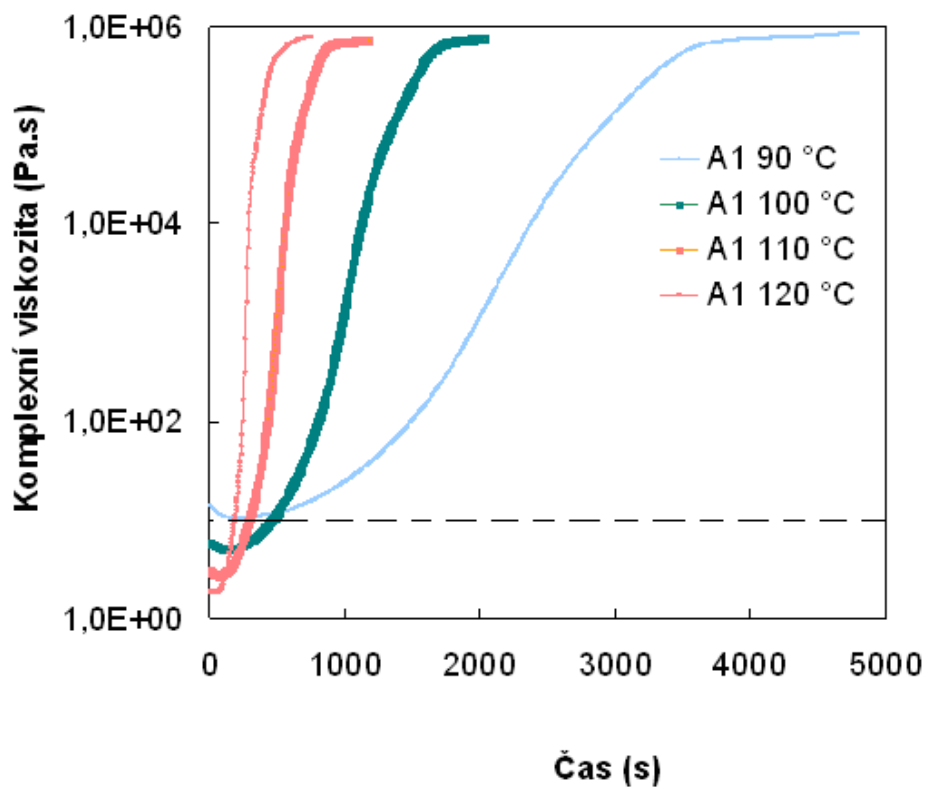
Graf 4 Závislost  $G'$ ,  $G''$  na čase při různých teplotách, vzorek A4



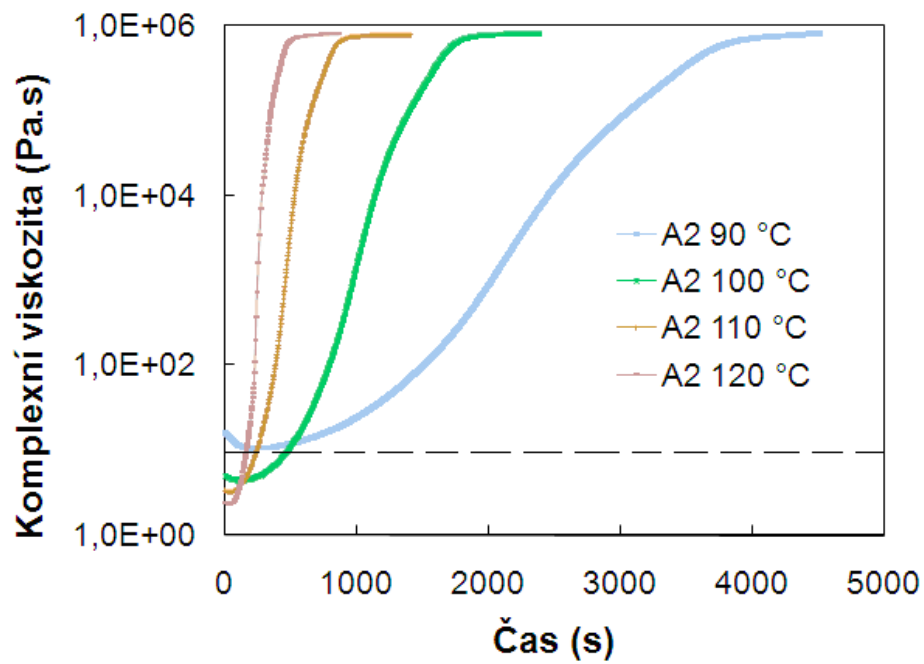
Graf 5 Závislost  $G'$ ,  $G''$  na čase při různých teplotách, vzorek A5



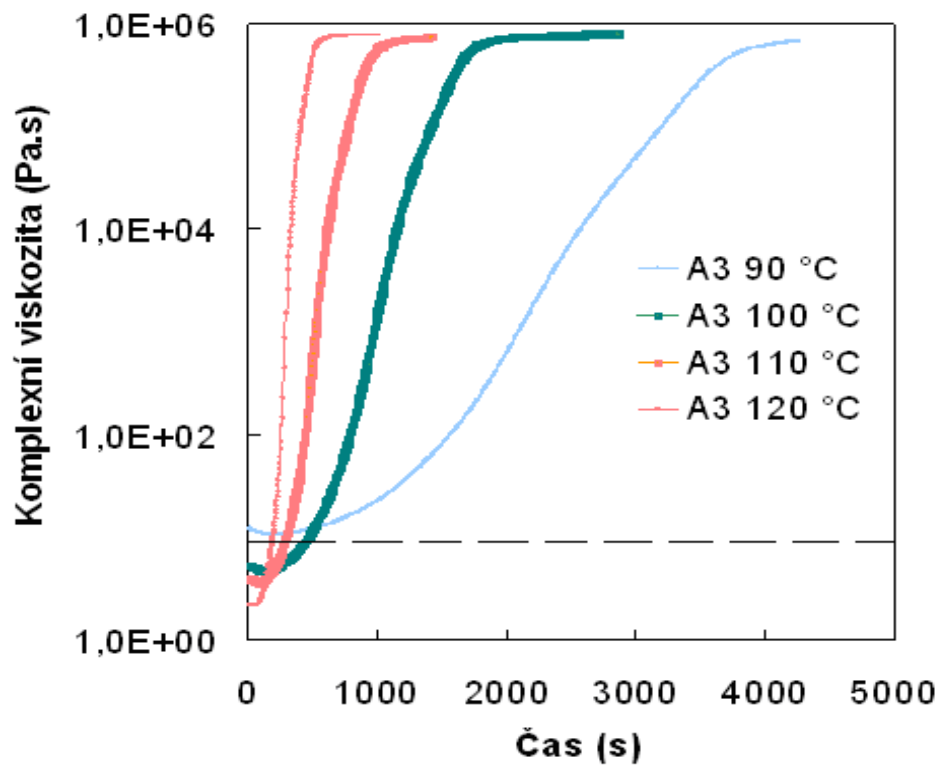
Graf 6 Závislost  $G'$ ,  $G''$  na čase při různých teplotách, vzorek A6



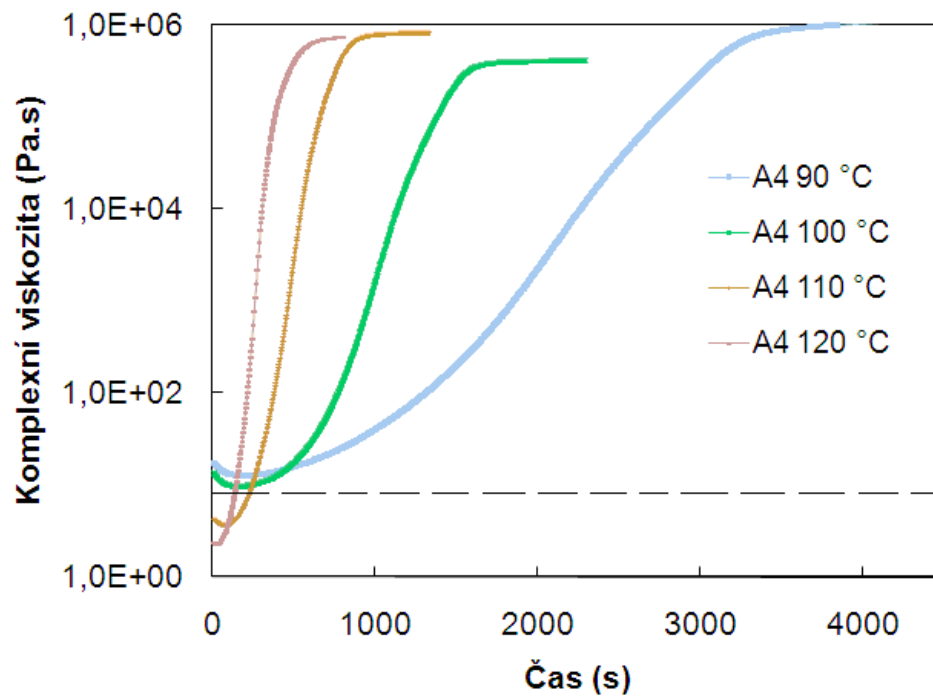
Graf 7 Závislost komplexní viskozity na čase při různých teplotách, vzorek A1



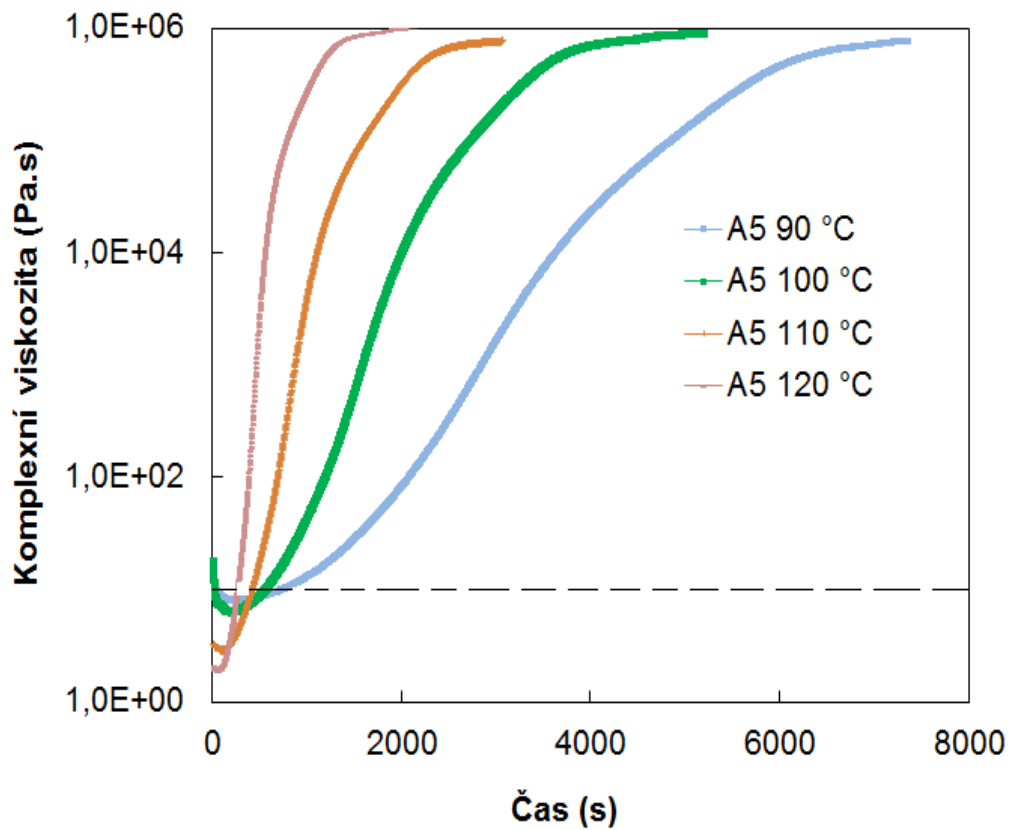
Graf 8 Závislost komplexní viskozity na čase při různých teplotách, vzorek A2



Graf 9 Závislost komplexní viskozity na čase při různých teplotách, vzorek A3

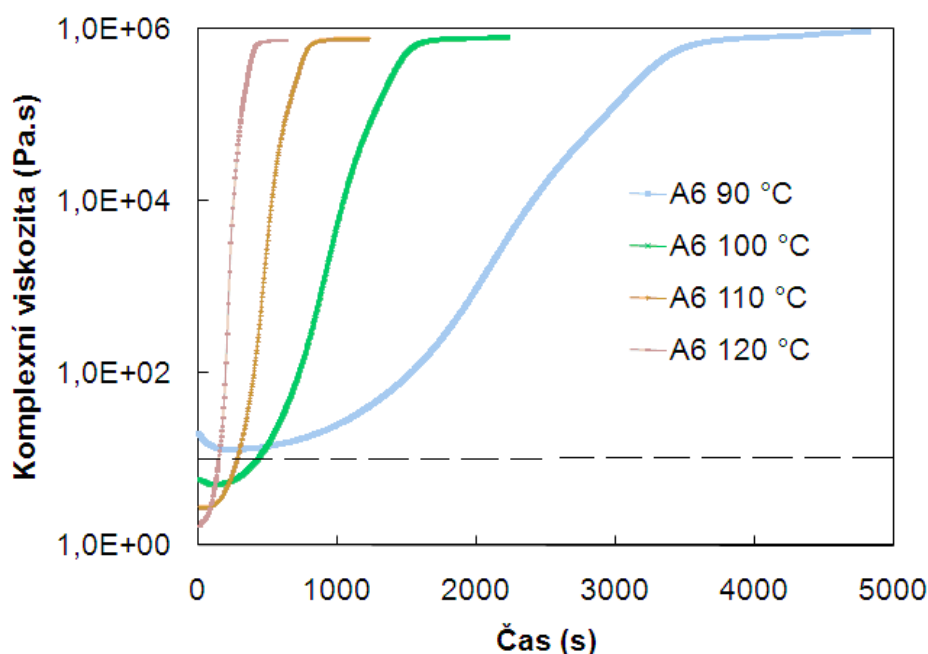


Graf 10 Závislost komplexní viskozity na čase při různých teplotách, vzorek A4



Graf 11 Závislost komplexní viskozity na čase při různých teplotách, vzorek A5



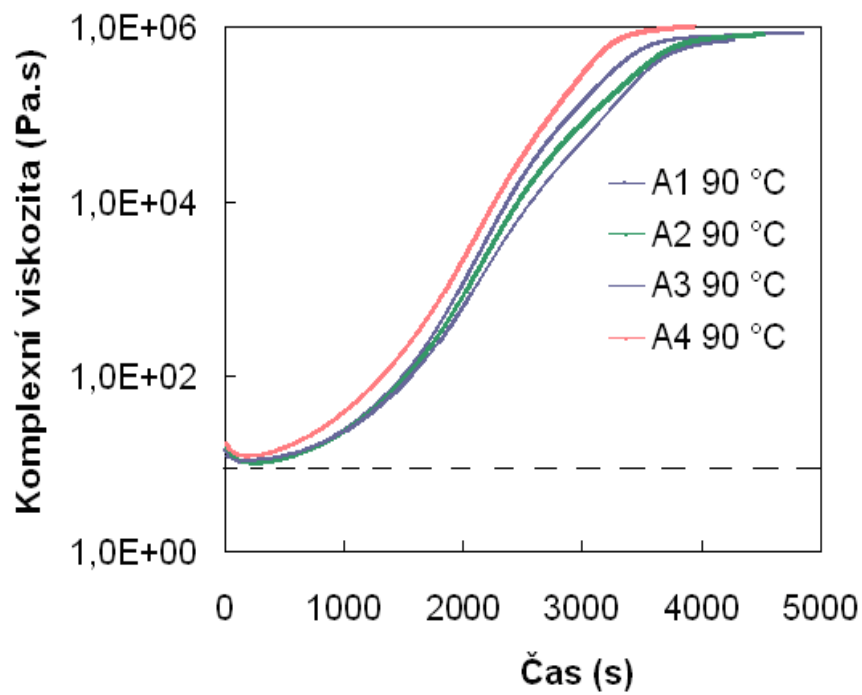


Graf 12 Závislost komplexní viskozity na čase při různých teplotách, vzorek A6

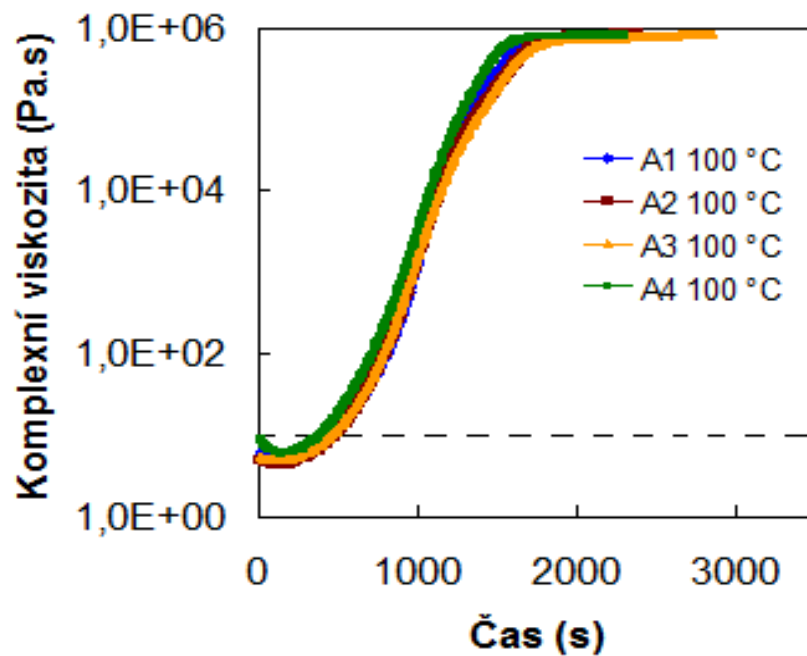
Srovnání změny komplexní viskozity při vytvrzování za různých teplot je uvedeno v grafech 13 – 20.

Průběh závislosti komplexní viskozity na čase při teplotě 90 °C, pro vzorky A1 – A4, což jsou vzorky se stejným obsahem azinu, ale s různým obsahem dikyandiamidu, jsou znázorněny v grafu 13. U závislostí jednotlivých viskozit nejsou příliš velké rozdíly mezi vzorky A1 – A4 a je zde patrný malý vliv obsahu dikyandiamidu na průběh vytvrzování. Se zvyšující teplotou se snižují rozdíly mezi viskozitami jednotlivých vzorků v závislosti na čase. Tyto závislosti jsou znázorněny v grafech 14 – 16.

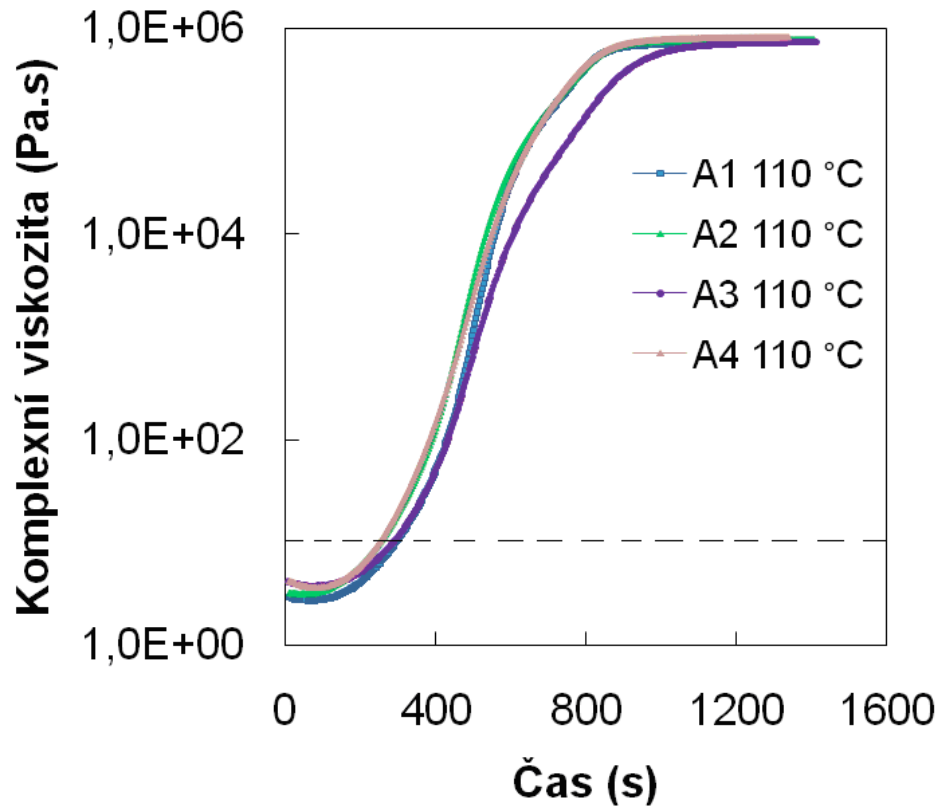
Závislosti komplexní viskozity na čase pro vzorky A4 – A6 je uvedena v grafech 17 – 20. Při jednotlivých vytvrzovacích teplotách lze pozorovat rozdíl, mezi viskozitami vzorků A4, A6 a vzorků A5. Nejpomalejší vzrůst komplexní viskozity je pozorován u vzorku A5 s nejmenším obsahem azinu ve vytvrzovacím systému. Z tohoto můžeme usuzovat, že stejný obsah dikyandiamu a rozdílné množství azinu má významný vliv na průběh závislosti komplexní viskozity na čase.



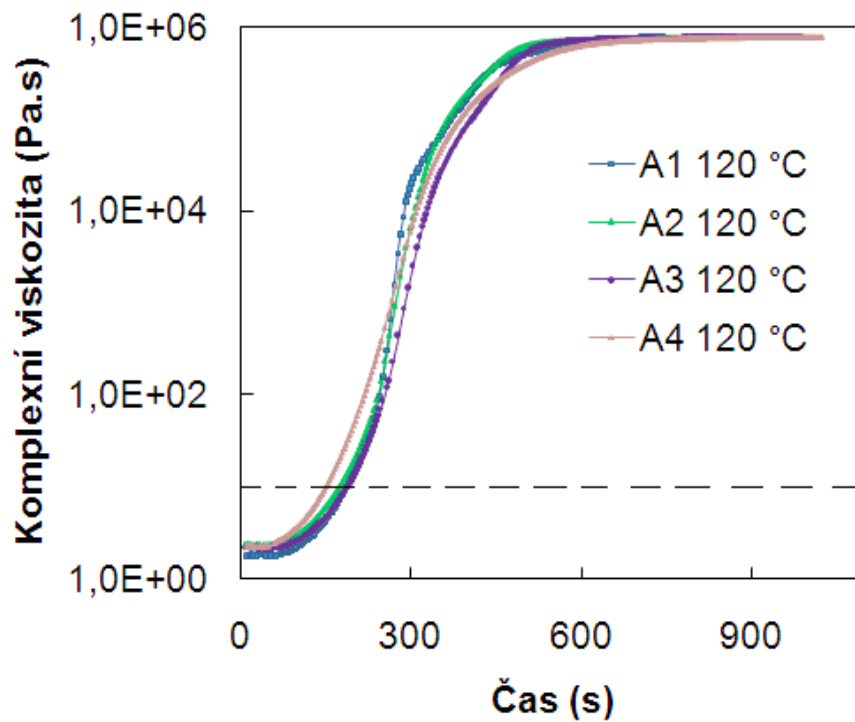
Graf 13 Závislost komplexní viskozity na čase, vzorky A1 – A4, 90 °C



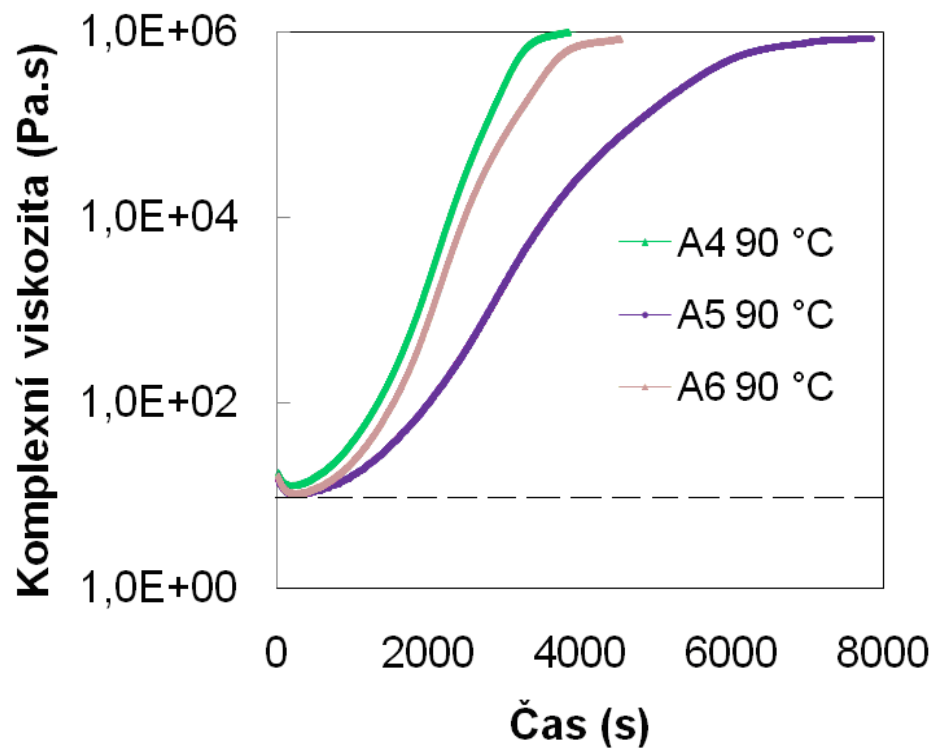
Graf 14 Závislost komplexní viskozity na čase, vzorky A1 – A4, 100 °C



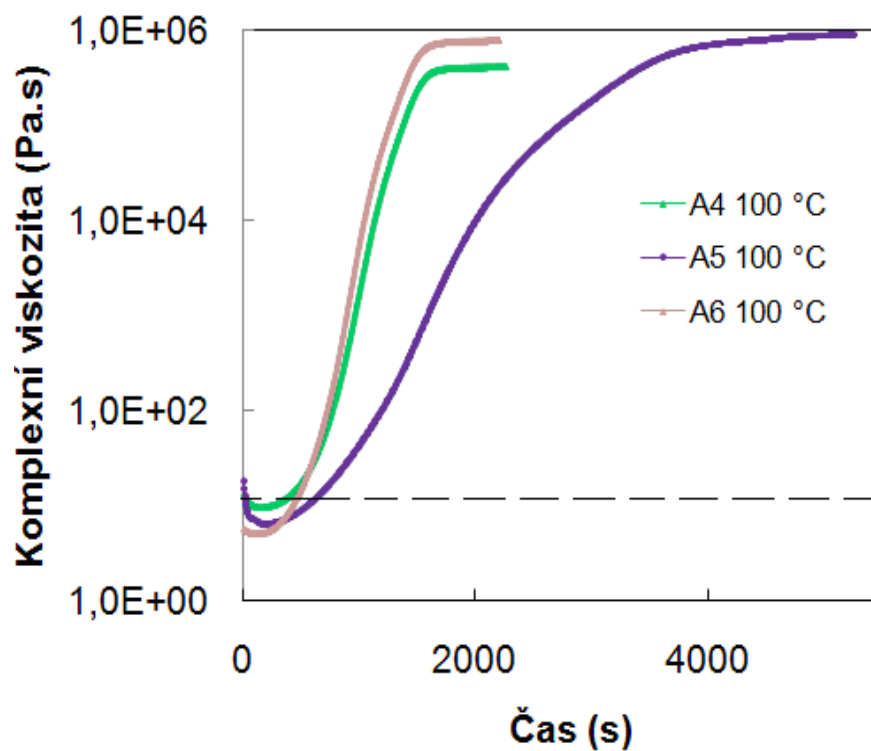
Graf 15 Závislost komplexní viskozity na čase, vzorky A1 – A4, 110 °C



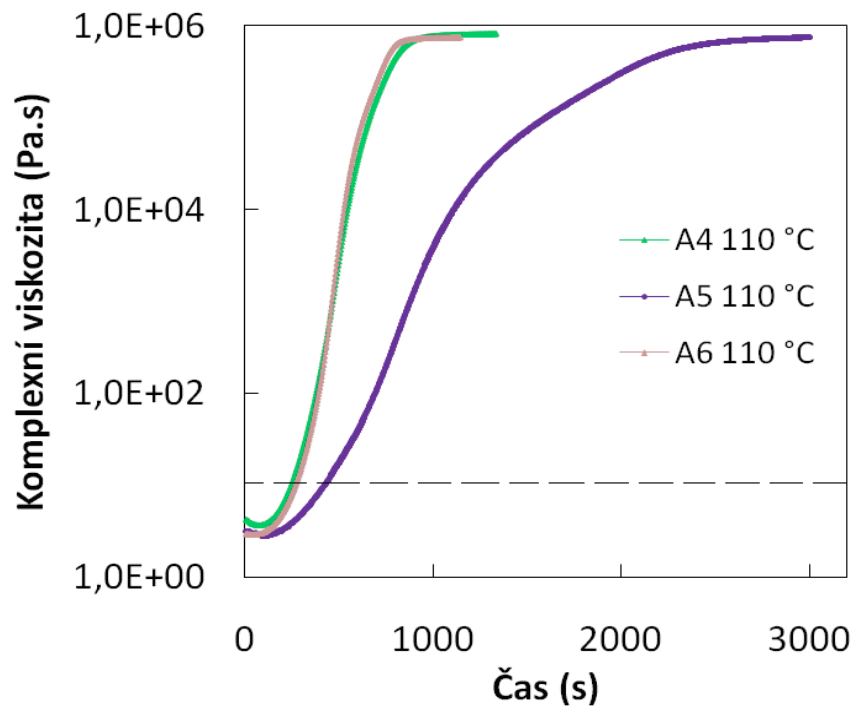
Graf 16 Závislost komplexní viskozity na čase, vzorky A1 – A4, 120 °C



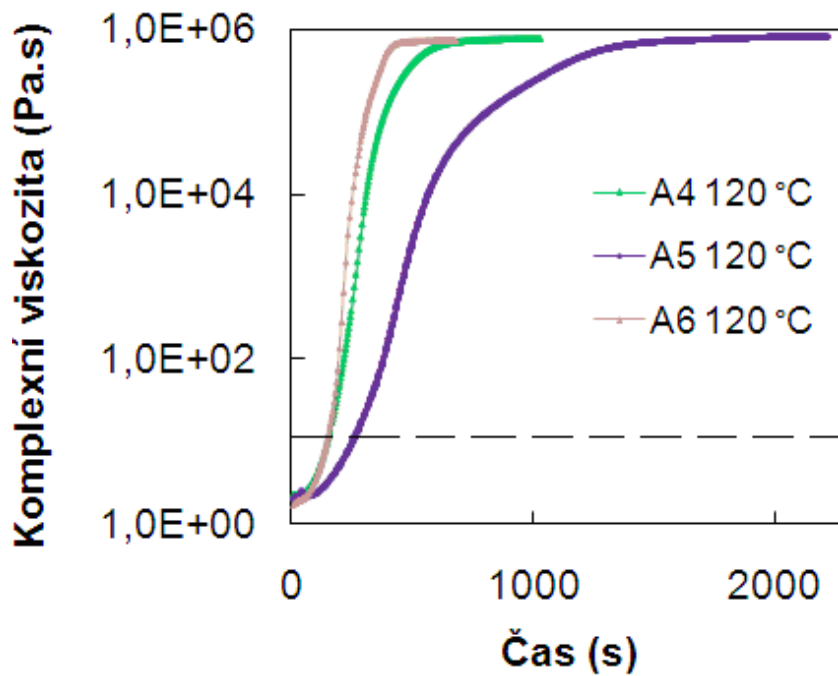
Graf 17 Závislost komplexní viskozity na čase, vzorky A4 – A6, 90 °C



Graf 18 Závislost komplexní viskozity na čase, vzorky A4 – A6, 100 °C



Graf 19 Závislost komplexní viskozity na čase, vzorky A4 – A6, 110 °C



Graf 20 Závislost komplexní viskozity na teplotě, vzorky A4 – A6, 120 °C

<i>A1</i>	90 °C	100 °C	110 °C	120 °C
Počáteční viskozita (Pa.s)	12,06±0,02	5,67±0,21	2,94±0,08	1,84±0,44
Minimální viskozita (Pa.s)	10,12±0,05	5,01±0,11	2,70±0,17	1,75±0,40
Dynamický bod gelace (s)	1473±26	802±10	428±3	249±17
Počátek vytvrzování (s)	1619±24	849±6	427±1	259±19
Bod gelace (s)	2402±625	1102±4	527±1	320±9
Bod vytvrzení (s)	3922±29	1851±12	917±1	524±19

Tabulka 2 Naměřené hodnoty pro vzorek A1

<i>A2</i>	90 °C	100 °C	110 °C	120 °C
Počáteční viskozita (Pa.s)	14,66±2,80	5,37±0,42	3,26±0,08	2,35±0,05
Minimální viskozita (Pa.s)	10,34±1,84	4,80±0,44	3,16±0,09	2,27±0,03
Dynamický bod gelace (s)	1515±46	767±30	389±6	243±1
Počátek vytvrzování (s)	1813±14	819±29	405±13	254±5
Bod gelace (s)	2577±9	1103±43	507±9	290±3
Bod vytvrzení (s)	3880±11	1840±50	897±15	534±5

Tabulka 3 Naměřené hodnoty pro vzorek A2

<i>A3</i>	90 °C	100 °C	110 °C	120 °C
Počáteční viskozita (Pa.s)	14,88±0,14	5,07±0,25	4,10±0,26	2,24±0,08
Minimální viskozita (Pa.s)	10,63±0,19	4,78±0,06	3,61±0,09	2,11±0,02
Dynamický bod gelace (s)	1569±5	775±10	447±24	253±6
Počátek vytvrzování (s)	1714±7	887±50	421±2	253±14
Bod gelace (s)	2657±10	1140±7	568±21	299±7
Bod vytvrzení (s)	3984±86	1872±38	1102±41	623±6

Tabulka 4 Naměřené hodnoty vzorek A3

<i>A4</i>	90 °C	100 °C	110 °C	120 °C
Počáteční viskozita (Pa.s)	15,32±0,25	9,08±0,39	4,20±0,19	2,16±0,14
Minimální viskozita (Pa.s)	12,43±0,37	6,40±0,33	3,64±0,36	2,12±0,11
Dynamický bod gelace (s)	1311±3	691±24	381±6	211±5
Počátek vytvrzování (s)	1685±0	738±17	408±8,977	223±3
Bod gelace (s)	2712±35	1191±16	588±3	317±2
Bod vytvrzení (s)	3509±273	1658±83	993±24	734±0

Tabulka 5 Naměřené hodnoty vzorek A4

A5	90 °C	100 °C	110 °C	120 °C
Počáteční viskozita (Pa.s)	9,80±2,63	8,63±2,49	3,38±0,22	2,11±0,06
Minimální viskozita (Pa.s)	8,02±1,89	5,65±0,60	3,01±0,18	1,99±0,10
Dynamický bod gelace (s)	2064±57	1151±45	677±16	381±0
Počátek vytvrzování (s)	2241±46	1222± 63	673±11	354±7
Bod gelace (s)	3783±70	1855±108	971±19	487±2
Bod vytvrzení (s)	6279±382	3852±201	2415±6	1345±1

Tabulka 6 Naměřené hodnoty vzorek A5

A6	90 °C	100 °C	110 °C	120 °C
Počáteční viskozita (Pa.s)	19,19±6,46	8,73±0,15	3,92±0,18	1,73±0,10
Minimální viskozita (Pa.s)	12,86±2,24	5,10±0,16	2,85±0,14	1,72±0,10
Dynamický bod gelace (s)	1526±4	725±8	397±1	195±2
Počátek vytvrzování (s)	1602±2	754±10	412±3	209±4
Bod gelace (s)	2491±58	1062±4	521±4	249±10
Bod vytvrzení (s)	3511±10	1576±112	858±1	452±12

Tabulka 7 Naměřené hodnoty vzorek A6

## 5.2 Vyhodnocení vytvrzování pro vzorky se stejným množstvím azinu

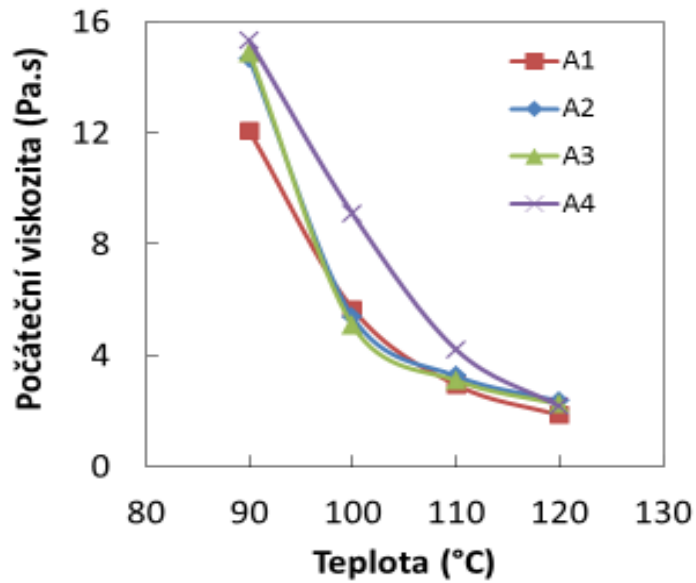
V grafu 21 je znázorněna teplotní závislost počáteční viskozity pro vzorky A1 – A4. Z grafu je patrné, že s rostoucí teplotou počáteční viskozita klesá. Největších hodnot počáteční viskozity nabýval vzorek A4, s největším množstvím dikyandiamidu. Rozdíly v hodnotách počátečních viskozit byly u vzorků A1 – A3 minimální.

Závislost minimální viskozity na teplotě je znázorněna v grafu 22. Minimální viskozita s teplotou prudce klesá, a od teploty 100 °C již mírněji. Nejvyšší hodnoty minimální viskozity vykazuje vzorek A4.

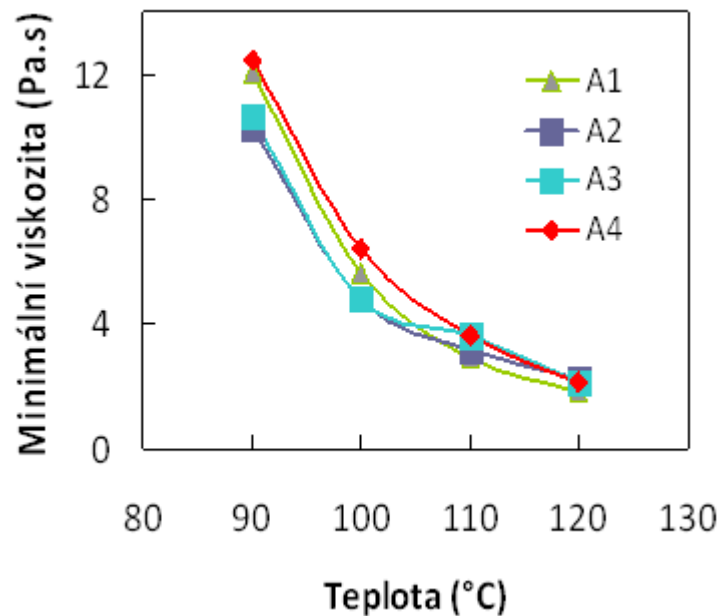
V grafu 23 je znázorněna teplotní závislost počátku vytvrzování pro vzorky A1 – A4. Při teplotě 90 °C dojde k počátku vytvrzování nejpomaleji. S rostoucí teplotou se zkracují časy, než nastane počátek vytvrzování. Nejrychleji nastane počátek vytvrzování při teplotě 120 °C. Hodnoty počátku vytvrzování klesají lineárně s rostoucí teplotou. Stejný průběh má i závislost bodu gelace na teplotě, která je znázorněna v grafu 24.

Závislost bodu vytvrzení je znázorněna v grafu 25. Nejdelší doba potřebná k dosažení bodu vytvrzení je při teplotě 90 °C. S rostoucí teplotou se snižuje doba, kdy nastane bod

vytvrzení. U vzorků A1 – A4 nastane bod vytvrzení při teplotách 90 – 100 °C přibližně za stejnou dobu. Při teplotách 110 °C a 120 °C jsou patrné rozdíly v době vytvrzení mezi těmito vzorky.

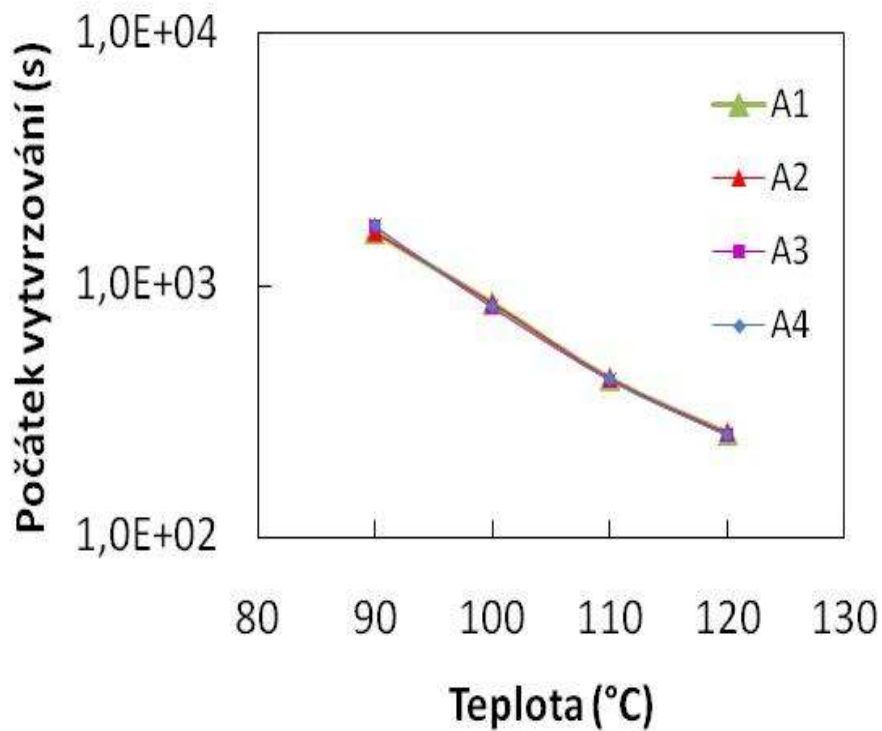


Graf 21 Závislost počáteční viskozity na teplotě, vzorky A1 – A4

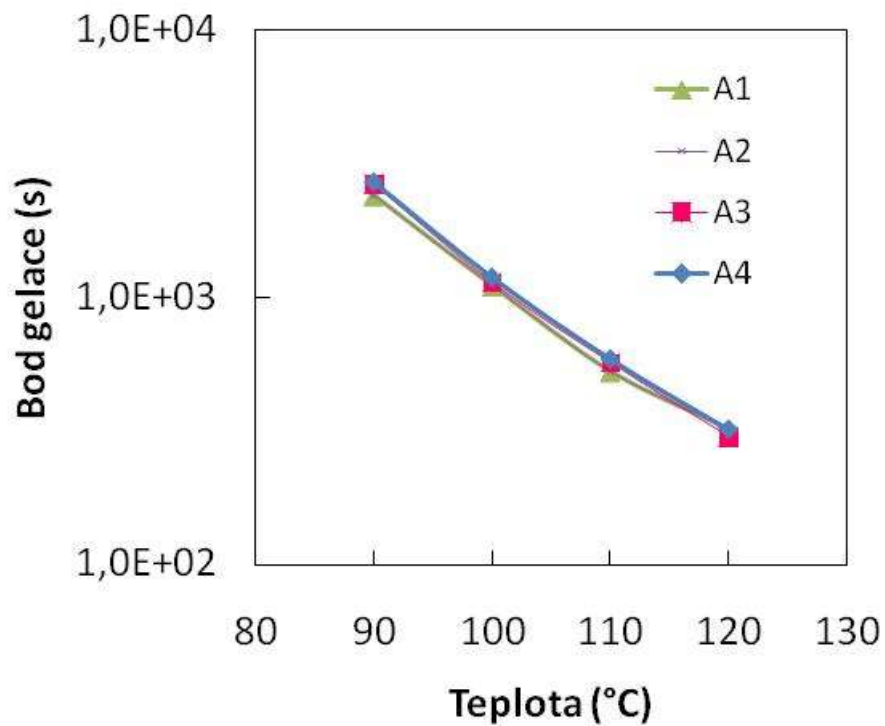


Graf 22 Závislost minimální viskozity na teplotě, vzorky A1 – A4

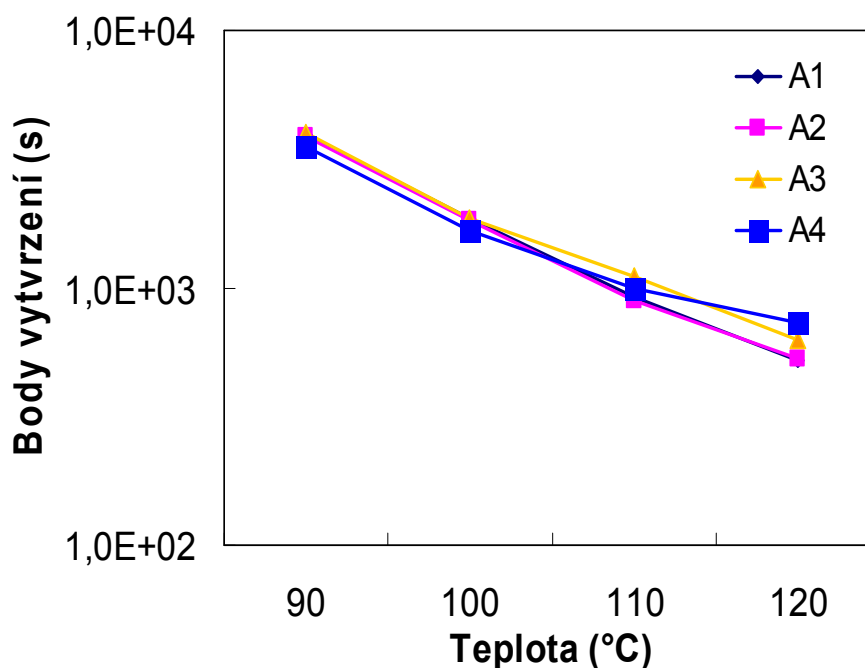




Graf 23 Závislost počátku vytvrzování na teplotě, vzorky A1 – A4



Graf 24 Závislost bodu gelace na teplotě vzorky A1 – A4



Graf 25 Závislost bodu vytvrzení na teplotě

### 5.3 Vyhodnocení dat pro vzorky se stejným množstvím dikyandiamidu.

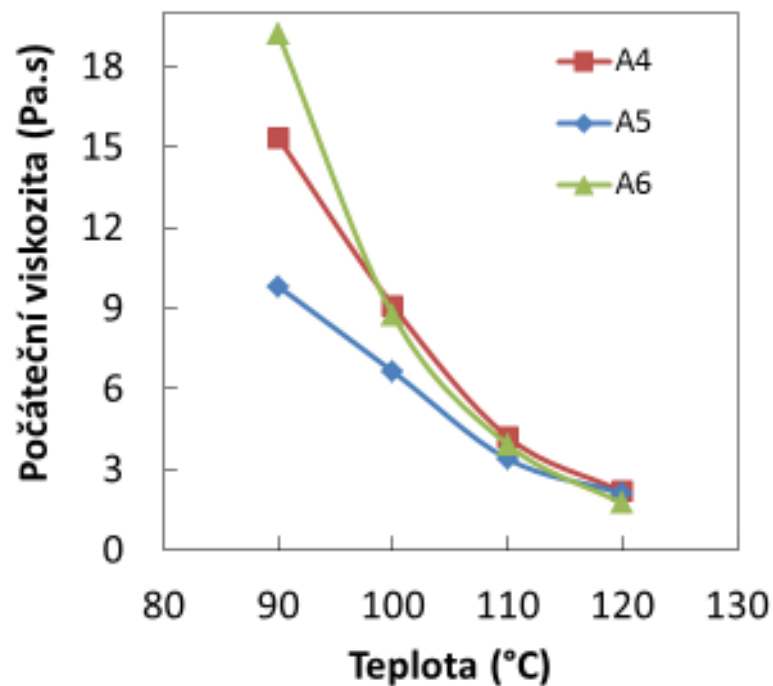
V grafu 26 je znázorněna teplotní závislost počáteční viskozity pro vzorky A4 – A6. Je zde patrné, že s rostoucí teplotou počáteční viskozita klesá. Při teplotě 90 °C nabýval největších hodnot počáteční viskozity vzorek A6, což je vzorek s největším množstvím azinu. Nejmenší hodnoty nabýval vzorek A5, který obsahoval nejmenší množství azinu. Při teplotě 100 °C nabývají vzorky A4 a A6 stejných hodnot počáteční viskozity. Vzorek s nejnižším množstvím azinu – A5 nabýval výrazně nižších hodnot počáteční viskozity. S rostoucí teplotou se rozdíly mezi počátečními viskozitami u jednotlivých vzorků snižují. Při nejvyšší teplotě již nebyl výrazný vliv obsahu azinu na počáteční viskozitu.

Závislost minimální viskozity na teplotě je znázorněna v grafu 27. Minimální viskozita s teplotou prudce klesá. Průběh závislosti minimální viskozity na teplotě je pro vzorky A4 a A6 prakticky stejný. Při nižších teplotách nabývá vzorek A5, který obsahuje nejmenší množství azinu, nejnižších hodnot minimální viskozity. Při teplotě 120 °C jsou rozdíly v jednotlivých viskozitách u vzorků A4 – A6 minimální.

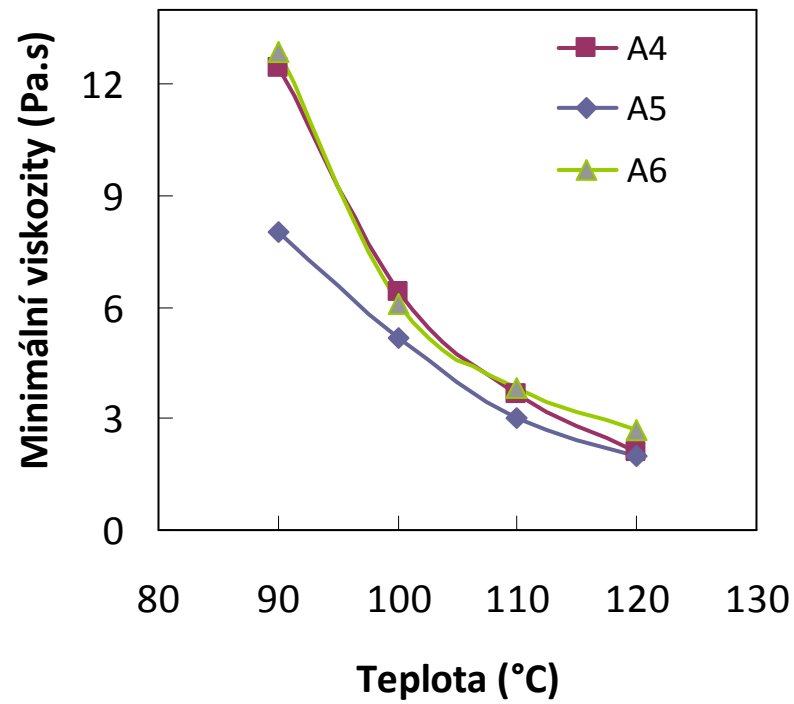
V grafu 28 je znázorněna teplotní závislost počátku vytvrzování pro vzorky A4 – A6. Při teplotě 90 °C dojde k počátku vytvrzování nejpomaleji. S rostoucí teplotou se zkracují ča-

sy, než nastane počátek vytvrzování. Nejrychleji nastane počátek vytvrzování při teplotě 120 °C. Hodnoty počátku vytvrzování klesají lineárně s rostoucí teplotou. Nejdelší dobu potřebnou k dosažení počátku vytvrzování, potřebuje vzorek s nejnižším množstvím azinu – A5. U vzorků A4 a A6, které obsahují 3 a 5 % azinu není patrný rozdíl. Stejný průběh má i závislost bodu gelace na teplotě, která je znázorněna v grafu 29.

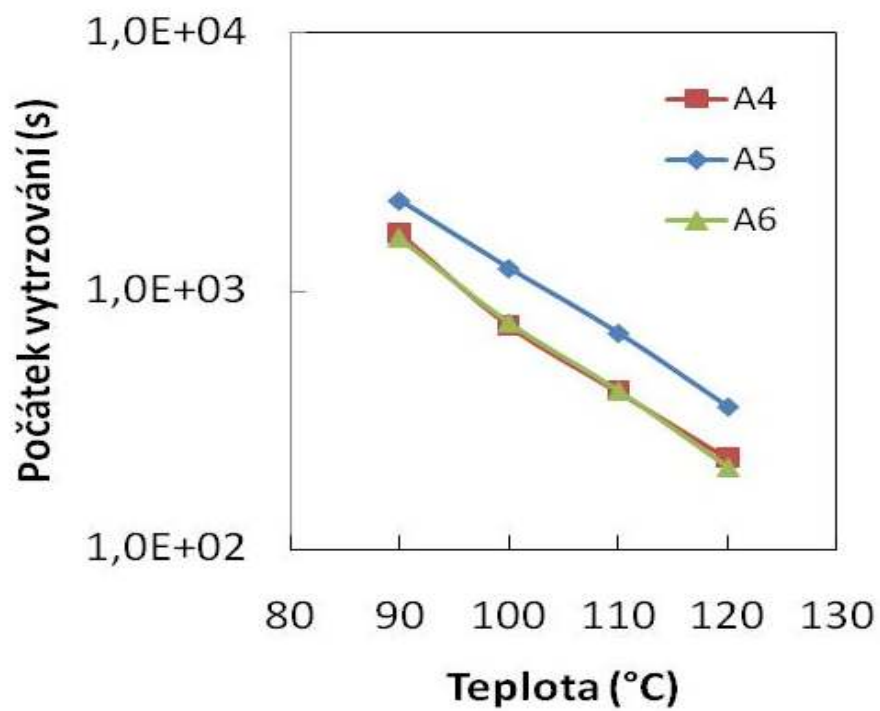
Závislost bodu vytvrzení je znázorněna v grafu 30. Nejdelší doba potřebná k dosažení bodu vytvrzení je při teplotě 90 °C. S rostoucí teplotou se tato doba snižuje. U vzorků A4 a A6 se dosáhne bodu vytvrzení při teplotách 90 – 110 °C přibližně ve stejnou dobu. Při teplotě 120 °C jsou patrné minimální rozdíly v době vytvrzení. Nejdéle bude trvat, než nastane bod vytvrzení u vzorku A5, který obsahuje nejmenší množství azinu.



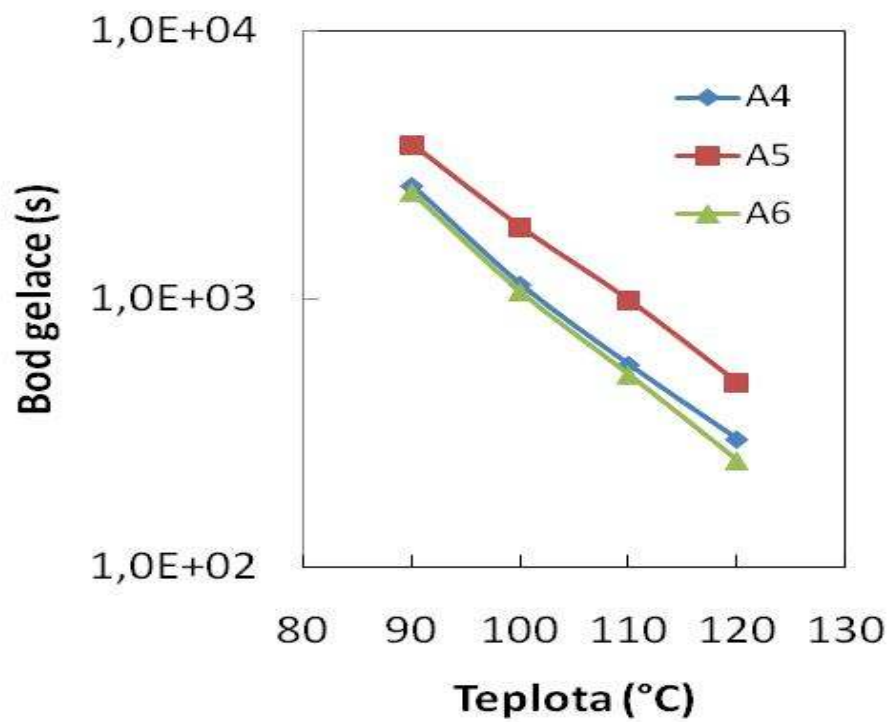
Graf 26 Závislost počáteční viskozity na teplotě, vzorky A4 – A6



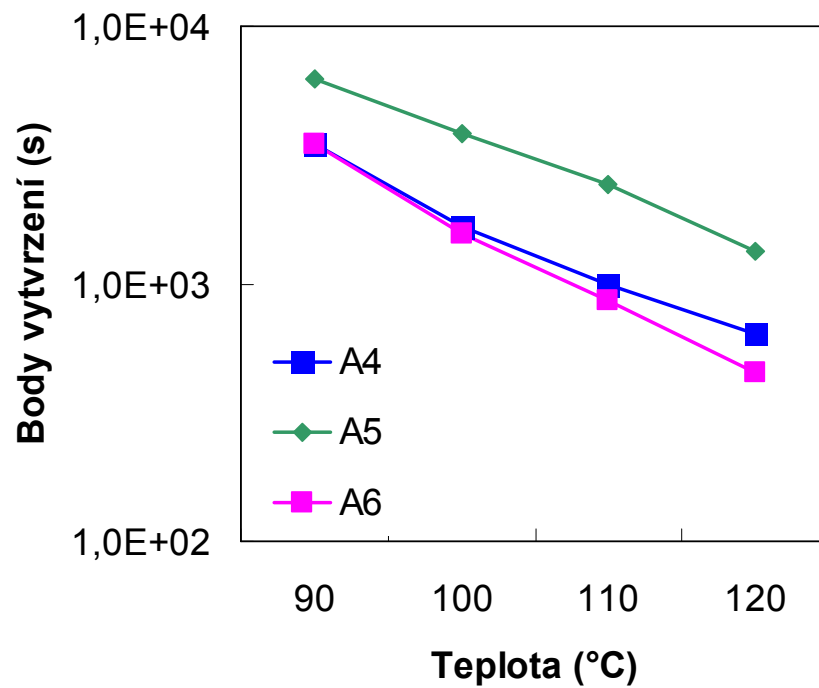
Graf 27 Závislost minimální viskozity na teplotě, vzorky A4 – A6



Graf 28 Závislost počátku vytvrzování na teplotě, vzorky A4 – A6



Graf 29 Závislost bodu gelace na teplotě, vzorky A4 – A6



Graf 30 Závislost bodu vytvrzení na teplotě, vzorky A4 – A6

## 5.4 Vyhodnocení vytvrzovacích charakteristik v závislosti na teplotě a množství vytvrzovacího činidla

### 5.4.1 Vyhodnocení vytvrzovacích charakteristik s různým obsahem dikyandiamidu

V následujících grafech 31 – 35 jsou znázorněny závislosti na teplotě a množství dikyandiamidu.

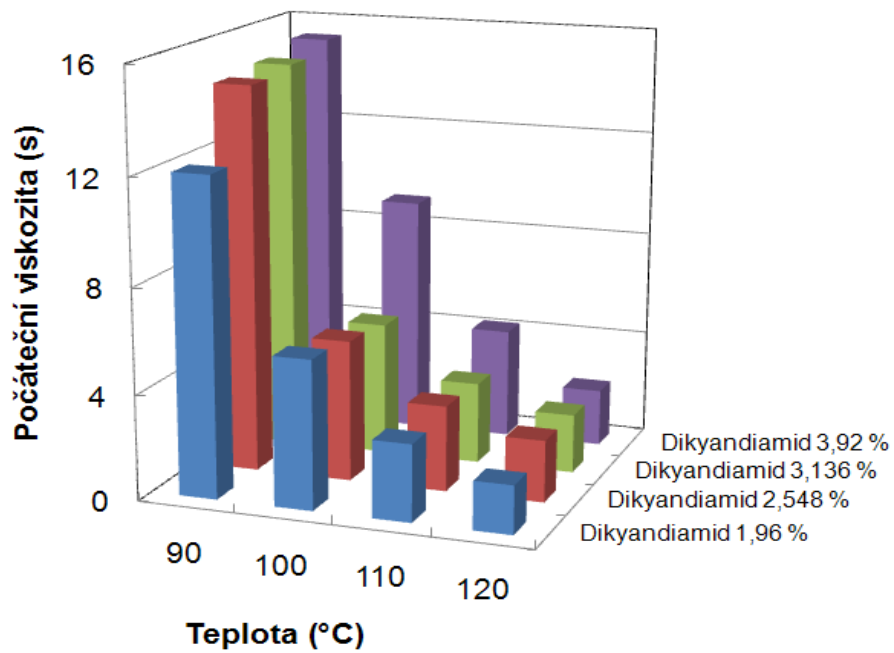
Závislost počáteční viskozity je v grafu 31. Zde je patrné, že při nejnižší teplotě počáteční viskozita mírně vzrůstá s obsahem dikyandiamidu. Počáteční viskozita vzorku s obsahem dikyandiamidu 3,92 % je nejvyšší při všech teplotách.

Z teplotní závislosti minimální viskozity na obsahu dikyandiamidu je patrná klesající tendence hodnot viskozity s rostoucí teplotou. Při teplotě 90 °C nabývá největších hodnot vzorek s množstvím dikyandiamidu 3,92 % a nejmenších hodnot vzorek, který obsahuje poloviční množství dikyandiamidu a to 1,96 %. S rostoucí koncentrací dikyandiamidu stoupá minimální viskozita při jednotlivých teplotách. Tato závislost je znázorněna v grafu 32.

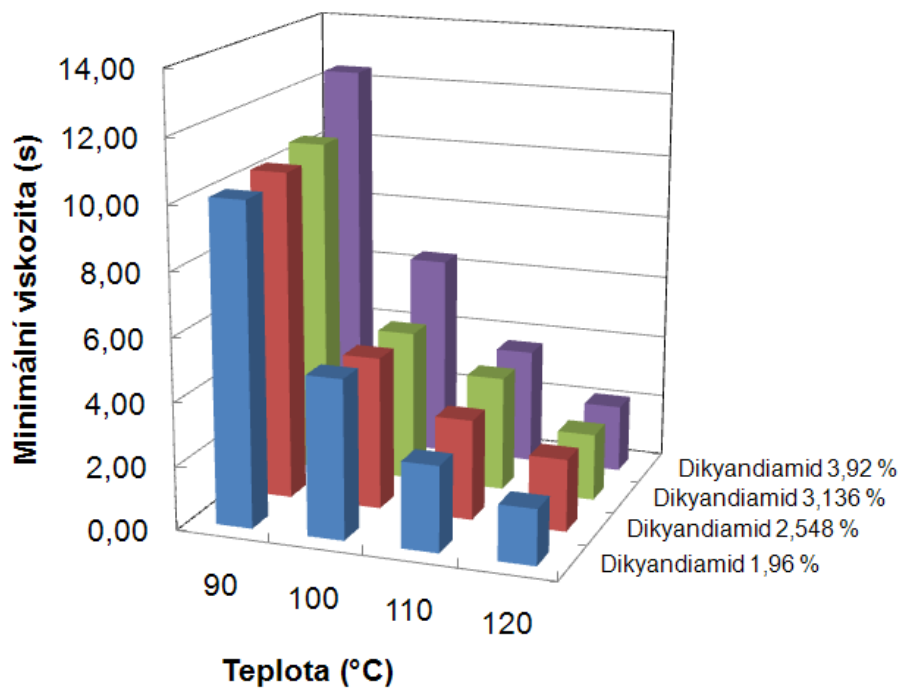
Teplotní závislost počátku vytvrzování na obsahu dikyandiamidu, graf 33, vykazuje s rostoucí teplotou klesající tendenci. Rozdíly mezi vzorky s různým obsahem dikyandiamidu jsou velmi malé.

Doba potřebná k dosažení bodu gelace se se zvyšující teplotou zkracuje. Rozdíly mezi jednotlivými vzorky jsou zanedbatelné. Tato závislost je znázorněna v grafu 34.

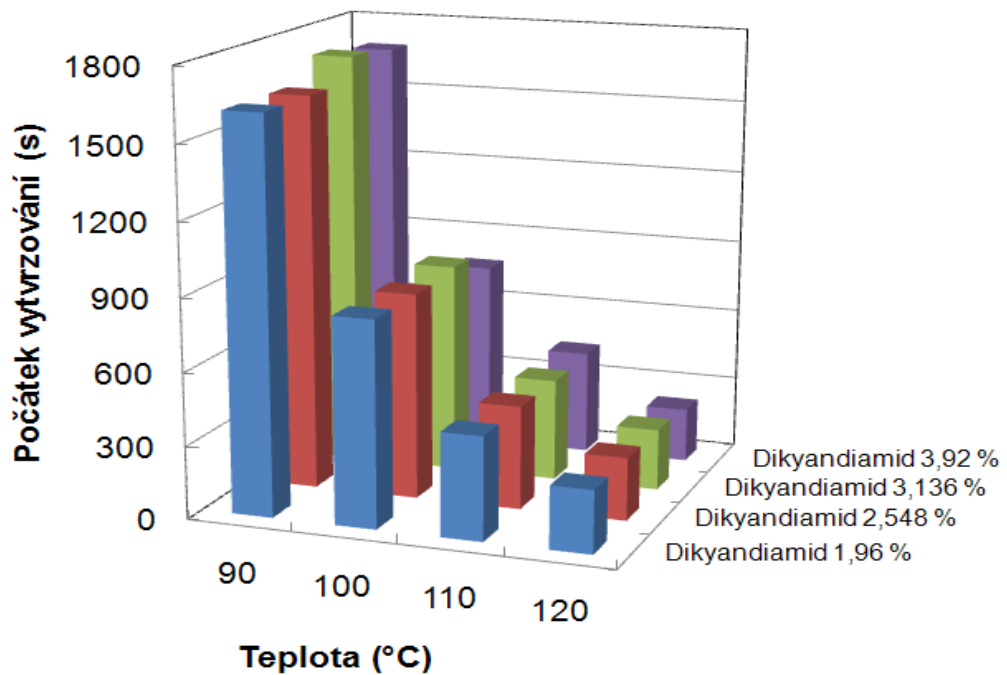
Z teplotní závislosti bodu vytvrzení na obsahu dikyandiamidu je patrné, že se zvyšujícím se obsahem dikyandiamidu se při nejvyšších teplotách 110 a 120 °C mírně prodlužuje doba vytvrzení. Tato skutečnost by mohla souviset se snižováním pohyblivosti polymerních řetězců v oblasti vitifikace (zeskelnění) pryskyřice. Tento jev je patrný u všech vzorků, ale za vyšších obsahů síťovacího činidla dikyandiamidu při nejvyšších teplotách by mohla vitifikace rychlost síťování zpomalit v porovnání se vzorky s nižším obsahem tohoto síťovadla.



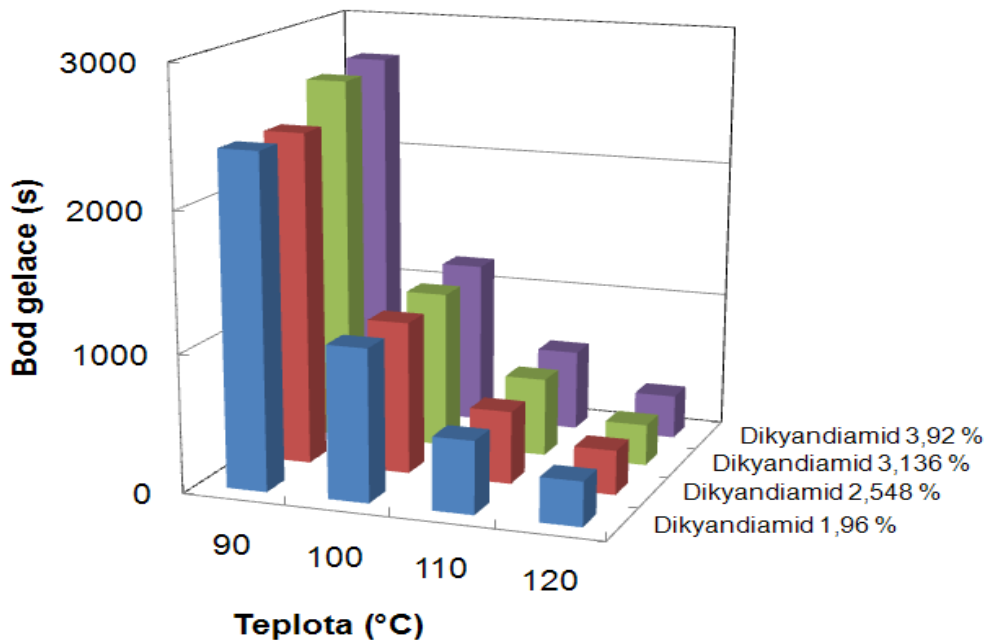
Graf 31 Srovnání počáteční viskozity pro vzorky se stejným obsahem azinu a různým množstvím dikyandiamidu, při teplotách 90, 100, 110, 120 °C.



Graf 32 Srovnání minimální viskozity pro vzorky se stejným obsahem azinu a různým množstvím dikyandiamidu, při teplotách 90, 100, 110, 120 °C.

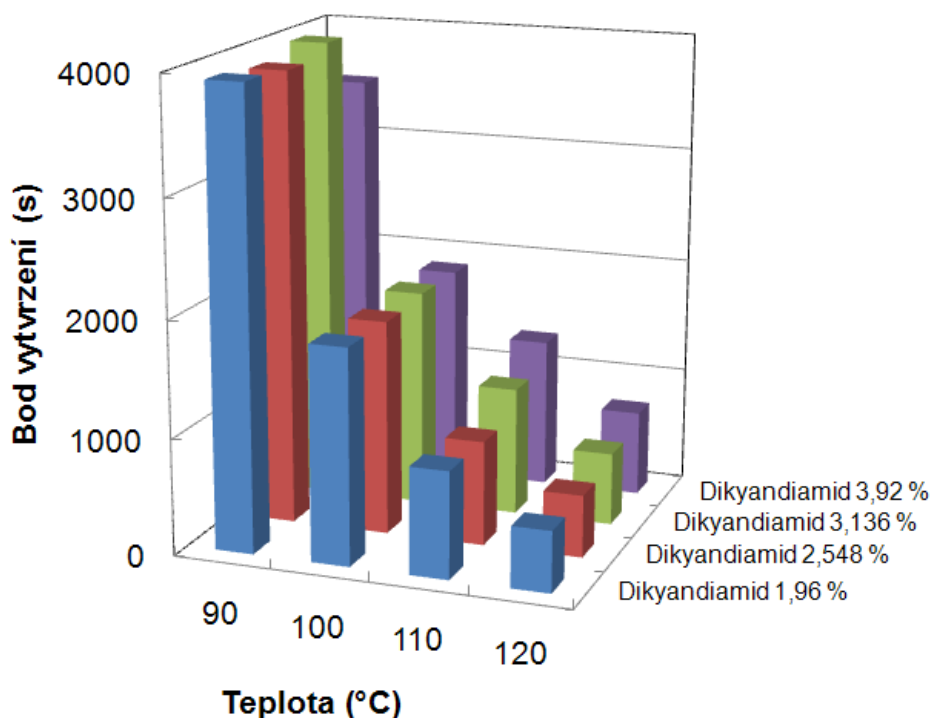


Graf 33 Srovnání počátku vytvrzování pro vzorky se stejným obsahem azinu a různým množstvím dikyandiamidu, při teplotách 90, 100, 110, 120 °C.



Graf 34 Srovnání bodu gelace pro vzorky se stejným obsahem azinu a různým množstvím dikyandiamidu, při teplotách 90, 100, 110, 120 °C.





Graf 35 Srovnání bodu vytvrzení pro vzorky se stejným obsahem azinu a různým množstvím dikyandiamidu, při teplotách 90, 100, 110, 120 °C.

#### 5.4.2 Vyhodnocení vytvrzovacích charakteristik s různým obsahem azinu

V následujících závislostech jsou vyhodnoceny jednotlivé charakteristiky pro vzorky se stejným množstvím dikyandiamidu a různým množstvím azinu.

V grafu 36 je znázorněna závislost počáteční viskozity. S klesající teplotou a klesajícím množstvím azinu klesá počáteční viskozita. Vzorek s obsahem azinu 5 % vykazuje největší hodnoty při všech teplotách. Se vzrůstajícím obsahem azinu také vzrůstá počáteční viskozita.

S rostoucí teplotou klesá hodnota minimální viskozity pro jednotlivé vzorky, viz graf 37. S rostoucím obsahem azinu rostou při jednotlivých teplotách hodnoty minimální viskozity. Největší minimální viskozitu vykazuje vzorek s obsahem azinu 5 % při teplotě 90 °C. Naopak z teplotní závislosti počátku vytvrzování na obsahu azinu je zřejmé, že s klesajícím obsahem vytvrzovacího činidla nastane počátek vytvrzování později, viz graf 38.

V grafu 39 je znázorněna závislost bodu gelace na teplotě a obsahu azinu. Závislost vykazuje stejný průběh jako teplotní závislost minimální viskozity na obsahu azinu. Doba po-

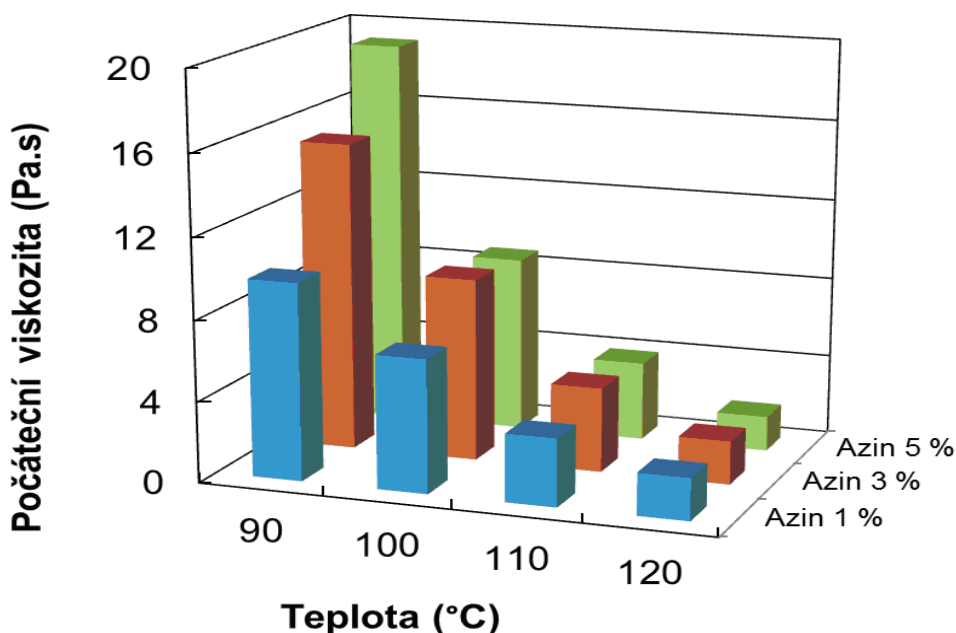
třebná k dosažení bodu gelace, se při dané teplotě prodlužuje se snižujícím se obsahem azinu.

Ze stanoveného průběhu teplotní závislosti bodu vytvrzení na obsahu azinu je patrné, že s rostoucí teplotou se snižuje doba potřebná k vytvrzení. Nejpomaleji nastane bod vytvrzení u vzorku, který obsahuje nejmenší množství azinu, a to 1 %. Naopak nejrychleji nastane bod gelace u vzorku s největším množstvím azinu – 5 %. Rozdíly mezi 3 a 5 % obsahu azinu jsou patrnější při teplotách nad 100 °C. Tato závislost je znázorněna v grafu 40.

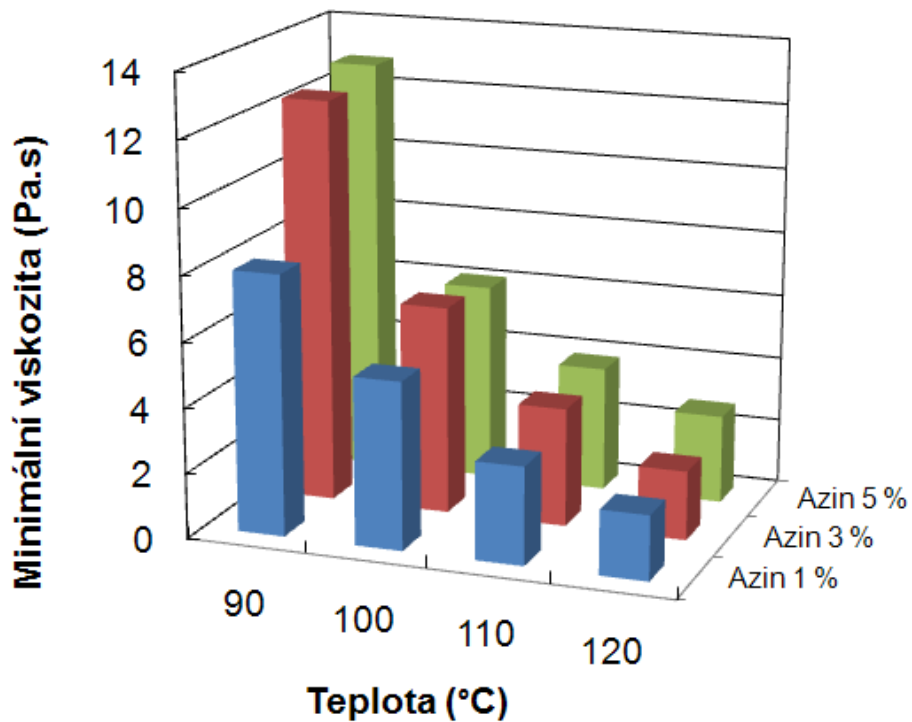
Z jednotlivých charakteristik lze říct, že množství vytvrzovacího činidla – azinu má velký vliv na vytvrzovací charakteristiky. Vzorek s obsahem azinu 1 % má nejmenší počáteční a minimální viskozitu. U tohoto vzorku nastane počátek vytvrzování za nejdelší dobu. Z hlediska celkového vytvrzení je potřebný nejdelší čas na to, aby byl vzorek zesíťován.

Zvýšením obsahu azinu na 3 až 5 % se snižuje počáteční a minimální viskozita, ale počátek vytvrzování a bod gelace se příliš nemění. Naopak doba potřebná k dosažení bodu vytvrzení se zkracuje zvláště za teplot nad 100 °C.

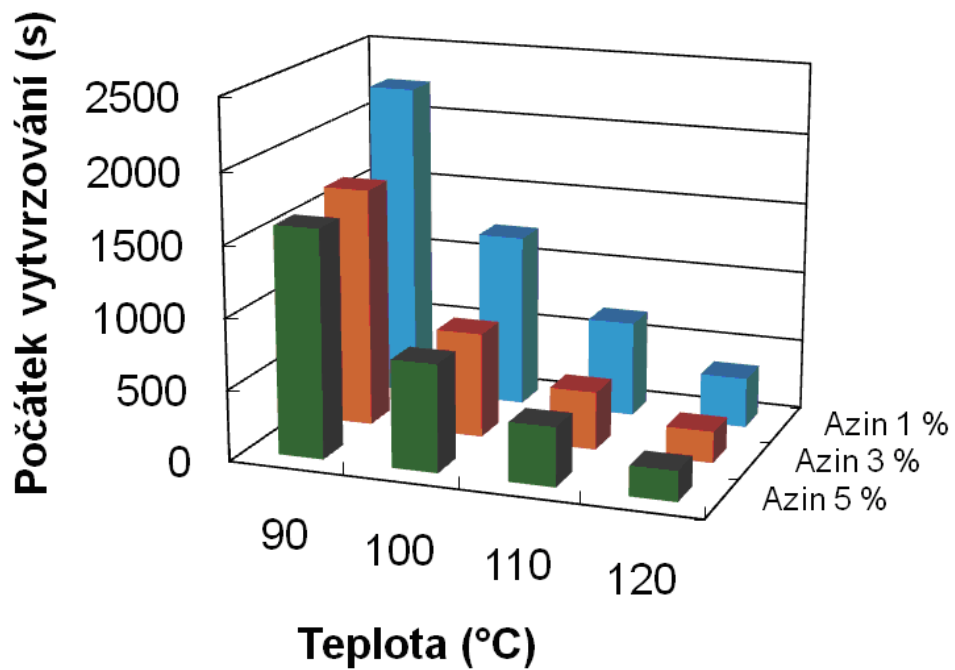
Obecně lze shrnout, že změna obsahu azinu se projevuje na procesu vytvrzování mnohem více než změna obsahu dikyandiamidu.



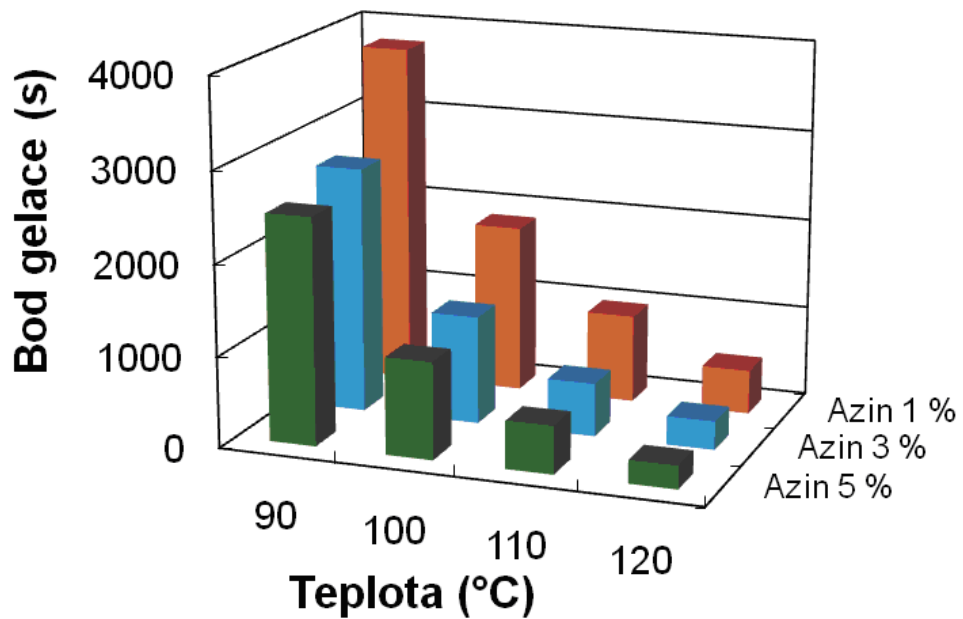
Graf 36 Srovnání počáteční viskozity pro vzorky se stejným obsahem dikyandiamidu a různým množstvím azinu, při teplotách 90, 100, 110, 120 °C.



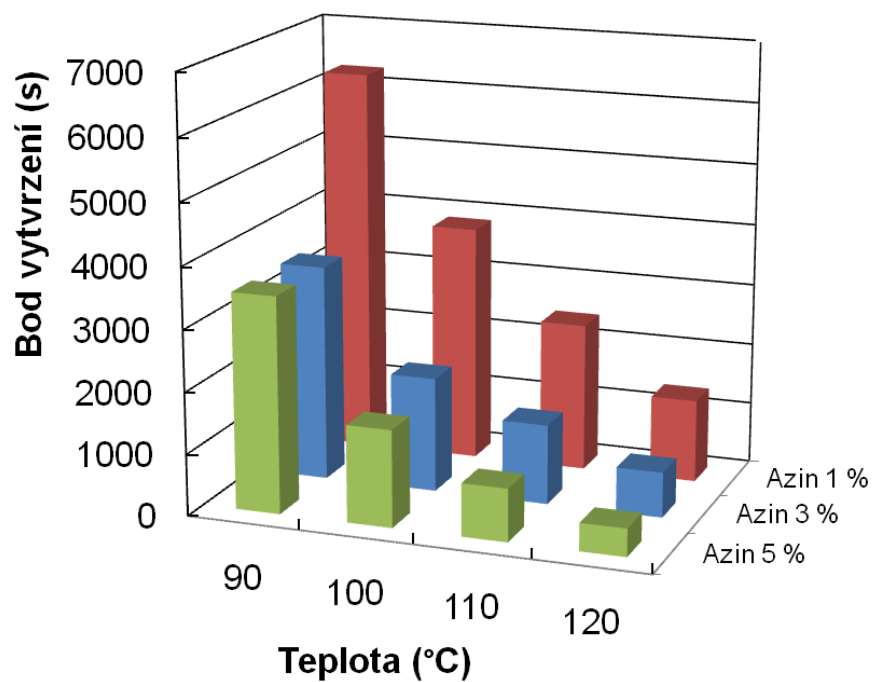
Graf 37 Srovnání minimální viskozity pro vzorky se stejným obsahem dikyandiamidu a různým množstvím azinu, při teplotách 90, 100, 110, 120 °C.



Graf 38 Srovnání počátku vytvrzování pro vzorky se stejným obsahem dikyandiamidu a různým množstvím azinu, při teplotách 90, 100, 110, 120 °C.



Graf 39 Srovnání bodu gelace pro vzorky se stejným obsahem dikyandiamidu a různým množstvím azinu, při teplotách 90, 100, 110, 120 °C.



Graf 40 Srovnání bodu vytvrzení pro vzorky se stejným obsahem dikyandiamidu a různým množstvím azinu, při teplotách 90, 100, 110, 120 °C.

## ZÁVĚR

Pomocí dynamicko – mechanické analýzy byly stanoveny průběhy časových závislostí viskoelastických modulů a komplexní viskozity při vytvrzování za různých teplot. Dále byly z odečtených hodnot vyhodnoceny závislosti počáteční viskozity, minimální viskozity, dynamického bodu gelace, počátku vytvrzování, bodu gelace a bodu vytvrzení na teplotě a množství dikyandiamidu.

Různý obsah dikyandiamidu ve vzorcích A1 – A4 nemá výrazný vliv na průběh vytvrzování. Naopak vzorky A4 – A5, které obsahují různé množství azinu vykazují významné rozdíly v procesu vytvrzování.

Počáteční viskozita nabývá největších hodnot u vzorku s největším množstvím dikynamidu – 3,92 % a klesá s klesajícím množstvím tohoto vytvrzovacího činidla a zvyšující se teplotou. U vzorků s různým množstvím azinu vykazoval největší hodnoty počáteční viskozity vzorek s obsahem azinu 5 %, nejmenších hodnot vzorek s obsahem 1 %. S rostoucí teplotou se snižovaly rozdíly v hodnotách počátečních viskozit.

Závislost minimální viskozity na teplotě a množství dikyandiamidu vykazovala rozdíly hlavně u vzorku s množstvím dikyandiamidu 3,92 %. Při nižších obsahových procentech byly hodnoty minimální viskozity podobné. Naopak ze závislosti minimální viskozity u vzorků s rozdílným množstvím azinu je patrné, že toto množství má vliv na tuto viskozitu. S rostoucím množstvím a teplotou roste hodnota minimální viskozity.

Další významnou vytvrzovací charakteristikou je bod gelace. Je to bod, kdy je nastartována síťovací reakce, ale ještě není vzorek zesíťován. Doba potřebná, aby nastal bod gelace se obsahem dikyandiamidu téměř nemění. Opačný průběh vykazovaly vzorky s rozdílným množstvím azinu.

Doba potřebná k dosažení počátku vytvrzování se zkracuje se zvyšující teplotou a u vzorků s dikyandiamidem v podstatě nezávisle na množství dikyandiamidu, s rostoucím obsahem azinu se snižovala.

Bod vytvrzení je významněji ovlivněn obsahem azinu než obsahem dikyandiamidu v síťovacím systému.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] Mleziva, J.: Polymery - struktura, vlastnosti a použití, 2. vyd., Praha . Sobotáles, 1993, ISBN 80-901570-4-1
- [2] Fink, J. K.: Reactive polymers fundamentals and applications. Norwich : William Andrew Publishing, 2005, ISBN 0-8155-1515-4
- [3] Lidařík, M.: Epoxidové pryskyřice. 3. vyd. Praha : SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1983, ISBN - není
- [4] Ducháček, V.: Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití, 2 vyd. Praha : Vydavatelství VŠCHT, 2006, ISBN 80-7080-617-5
- [5] Lee, H., Nevil, K.: Epoxy Resins. New York: The maple press company, 1957, ISBN - není
- [6] Peters, S. T.: Handbook of composites, 2 vyd., California: Chapman Hall, 1998, ISBN 978-0-412-54020-2
- [7] Clayton, M.A.: Epoxy resins, chemistry and technology. New York : Marcel Dekker, 1973, ISBN 0-8247-1446-6
- [8] <http://www.wisegeek.com/what-is-epoxy-resin.htm> [Online] [Citace: 16. duben 2011.]
- [9] Epoxidová pryskyřice - Bisphenol A, <http://www.epitesty.cz/pasports/E%20002.pdf> [Online] [Citace: 15. duben 2011.]
- [10] Aust, J. F., Booksh, K. S., Stellman, CH.M.: Precise Determination of Percent Cure of Epoxide Polymers. Arcus - New Topics, 2, 1997, 51, 155 – 158
- [11] Real - Time Analyzers,  
<http://www.rta.biz/images/customer-files/PaperSPIE2003527203TTTComposites.pdf>.  
[Online] [Citace: 4. květen 2011.]
- [12] Projekt Studio Florian, <http://www.projekty.studioflorian.com/materialy/41.pdf>  
[Online] [Citace: 4. květen 2011.]
- [13] <http://architektura – stavebnictvi.blogspot.com/2010/03/plasty.html>  
[Online] [Citace: 8. květen 2011.]

- [14] [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/hesla/mereni\\_viskozity.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_viskozity.html). [Online] [Citace: 28. duben 2011.]
- [15] Stoklasa, K.: Vlastnosti polymerních materiálů. Skriptum, Univerzita Tomáše Bati, 2009
- [16] Laboratorní cvičení z předmětu Reologie potravin a kosmetických prostředků, <http://web.ft.utb.cz/cs/docs/uloha-1.pdf>. [Online] [Citace: 1. květen 2011.]
- [17] Van Assche, G., Van Hemelrijck, A., Rahier, H., Van Mele, B.: Modulated temperature differential scanning calorimetry - Cure, vitrification, and devitrification of thermosetting systems. *Thermochimica Acta*, Listopad 1997, 304 – 305, 317 - 334
- [18] Hodnocení nadmolekulární struktury plastů, <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuuka/Intech/Morfologie.pdf>. [Online] [Citace: 28. duben 2011.]
- [19] Sichina, W. J.: Prediction of Epoxy cure Properties Using Pyris DSC Scanning Kinetics Software. Perkin elmer, 2000
- [20] Better DSC Isothermal Cure Kinetics Studies Using Power Compensation DSC. Perkin elmer, 2000
- [21] Ehrenstein, W. G., et. al: Thermal analysis of plastics - theory and practice, Munich. Hanser Publishers, 2004, ISBN 978-1569903629
- [22] Cheremisinoff, N. P.: Polymer Characterization - Laboratory Techniques and Analysis. Noyes: William Andrew Publishing, 1996, ISBN 978-0-8155-1403-9
- [23] Hylton, C. D.: Understanding Plastics Testing, Hanser Publishers, 2004, ISBN 978-1-56990-366-7
- [24] Crompton, T. R.: Polymer Reference Book, Smithers Rapra Technology. místo neznámé: Smithers Rapra Technology, 2006, ISBN 978-1-85957-526-0
- [25] Moučka, R.: Studium elektrických vlastností tuhých polymerních gelů celulóзовých derivátů a jejich směsných kompozitů, Diplomová práce, UTB Zlín, 2004
- [26] Doležal, V.: Plastické hmoty, Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965, ISBN 04-605-77
- [27] Gumárenská technologie, [http://web.ft.utb.cz/cs/docs/GT7-Zkou\\_ky.pdf](http://web.ft.utb.cz/cs/docs/GT7-Zkou_ky.pdf) [Online] [Citace: 3. květen 2011.]

- [28] Plasty - diferenční snímací kalorimetrie (DSC),  
<http://www.icdam.cz/cs/laboratore/termicka-analyza> [Online] [Citace: 30. duben 2011.]
- [29] Ramachandran, V. S., Paroli, M. R., Beaudoin, J. J., Delgado, A. H.: Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials. místo neznámé: William Andrew Publishing, 2002, ISBN 978-0-8155-1487-9
- [30] <http://www.anasys.co.uk/library/dma1.htm>. [Online] [Citace: 1. květen 2011.]
- [31] Menard, K. P.: Dynamic Mechanical Analysis Basics, část 4, Applications to Thermosets and Curing. CRC Press, Boca raton, 29, vyd. 6, září 2010, 723-728
- [32] TA Instruments, Thermal Solutions - Charakterization of Resin Curing DMA/DEA/controlled stress rheology
- [33] Seminář, [http://www.ft.tul.cz/studenti/seminar\\_doktorandu/YTS1999.pdf](http://www.ft.tul.cz/studenti/seminar_doktorandu/YTS1999.pdf). [Online] [Citace: 1. květen 2011.]
- [34] Kim, J. W., Choi, M. S., Choi, H. J., Kim, S. G., Kim, C. A., Jhon, M. S.:  
Electrorheological fluid charakterizatin via a vertical oscillation rheometer. Journal of Polymer Testing, 2001, 20, 8, 913-918
- [35] Gunasekaran, S., Cheese rheology and texture, 1. vydání, místo neznámé: CRC Press, 2002, ISBN 978-1587160219
- [36] <http://www.vies.sk/dynamicka-mechanicka-analyza/>. [Online] [Citace: 28. duben 2011.]
- [37] Ward, I. M.: The Mechanical Properties of Solid Polymers, 2. vyd., místo neznámé: John Wiley & Sons Inc , 2005, ISBN 978-0471900115
- [38] Meissner B., Zilvar, V.: Fyzika polymerů. Praha, SNTL, 1987, ISBN 04-634-87
- [39] Cadenato, A., Salla, J. M., Ramis, X., Morancho, J. M., Marrzozo, L. M., Martin, J. L.: Determination of gel and vitrification times of thermoset curing proces by means of TMA, DTMA and DSc techniques, TTT diagram. Journal of Thermal Analysis, 1997, 49, 269 -279
- [40] ASTM D 4473-03. Standard test method for plastics: dynamic mechanical properties: cure behavior. ASTM International; 2003
- [41] <http://www.ppcsynteza.pl> [Online] [Citace: 2. květen 2011.]



[42] <http://www.chemblink.com/products/461-58-5.htm> [Online] [Citace: 2. květen 2011.]

[43] Air products, Imidazole Curing Agents for Epoxy Resins

[44] Menczel, J. D., Prime, R. B.: Thermal analysis of Polymers, Fundamentals and Applications. Tokyo, Wiley, 2009, ISBN 0471769177

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

DSC	Diferenciální snímací kalorimetrie
DMA	Dynamická mechanická analýzy
$\Delta H$	Změna entalpie
$T_g$	Teplota skelného přechodu
$T_c$	Teplota vytvrzování
( $T_g$ )g	Teplota skelného přechodu v bodě gelace
$\sigma_0$	Amplituda napětí
$\sigma$	Okamžité napětí
$\varepsilon_0$	Amplituda deformace
$\varepsilon$	Okamžitá deformace
t	Čas
$\delta$	Ztrátový (fázový) úhel
$\omega$	Frekvence
$G^*$	Komplexní modul
$G'$	Soufázový modul
$G''$	Ztrátový modul
$\eta^*$	Komplexní viskozita
Pa	Paskal
s	Sekunda
°	Stupeň
°C	Stupeň Celsia

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1 Glycidyllová skupina .....	12
Obrázek 2 Epoxidová skupina .....	12
Obrázek 3. Dian .....	12
Obrázek 4 Epichlorhydrin .....	12
Obrázek 5 Alkalická kondenzace dianu s epichlorhydrinem .....	13
Obrázek 6 Struktura vytvrzené epoxidové pryskyřice .....	14
Obrázek 7 Vznik hydroxylové a sekundární aminoskupiny .....	14
Obrázek 8 Reakce sekundární aminoskupiny za vzniku terciární aminoskupiny .....	15
Obrázek 9 Diethylentriamin .....	15
Obrázek 10 Dipropylentriamin .....	15
Obrázek 11 Triethyltetramin .....	15
Obrázek 12. Otevření anhydridového kruhu alkoholickým hydroxylem .....	16
Obrázek 13 Reakce volné karboxylové skupiny s epoxidovou skupinou .....	17
Obrázek 14 Anhydrid kyseliny dodecenylyantarové .....	17
Obrázek 15 Snowboardy vyrobené pomocí epoxidových pryskyřic .....	19
Obrázek 16 Sendvičová struktura .....	19
Obrázek 17 TTT diagram .....	20
Obrázek 18 Typy rotačních viskozimetrů .....	23
Obrázek 19 Schéma možných přeměn při měření DSC .....	24
Obrázek 20 Sinusová oscilace a odezva lineárně viskoelastického materiálu .....	26
Obrázek 211 Bisfenol A .....	31

**SEZNAM GRAFŮ**

Graf 1 Závislost $G'$ , $G''$ na čase při různých teplotách, vzorek A1 .....	35
Graf 2 Závislost $G'$ , $G''$ na čase při různých teplotách, vzorek A2 .....	36
Graf 3 Závislost $G'$ , $G''$ na čase při různých teplotách, vzorek A3 .....	36
Graf 4 Závislost $G'$ , $G''$ na čase při různých teplotách, vzorek A4 .....	37
Graf 5 Závislost $G'$ , $G''$ na čase při různých teplotách, vzorek A5 .....	37
Graf 6 Závislost $G'$ , $G''$ na čase při různých teplotách, vzorek A6 .....	38
Graf 7 Závislost komplexní viskozity na čase při různých teplotách, vzorek A1 .....	38
Graf 8 Závislost komplexní viskozity na čase při různých teplotách, vzorek A2 .....	39
Graf 9 Závislost komplexní viskozity na čase při různých teplotách, vzorek A3 .....	39
Graf 10 Závislost komplexní viskozity na čase při různých teplotách, vzorek A4 .....	40
Graf 11 Závislost komplexní viskozity na čase při různých teplotách, vzorek A5 .....	40
Graf 12 Závislost komplexní viskozity na čase při různých teplotách, vzorek A6 .....	41
Graf 13 Závislost komplexní viskozity na čase, vzorky A1 – A4, 90 °C .....	42
Graf 14 Závislost komplexní viskozity na čase, vzorky A1 – A4, 100 °C .....	42
Graf 15 Závislost komplexní viskozity na čase, vzorky A1 – A4, 110 °C .....	43
Graf 16 Závislost komplexní viskozity na čase, vzorky A1 – A4, 120 °C .....	43
Graf 17 Závislost komplexní viskozity na čase, vzorky A4 – A6, 90 °C .....	44
Graf 18 Závislost komplexní viskozity na čase, vzorky A4 – A6, 100 °C .....	44
Graf 19 Závislost komplexní viskozity na čase, vzorky A4 – A6, 110 °C .....	45
Graf 20 Závislost komplexní viskozity na teplotě, vzorky A4 – A6, 120 °C .....	45
Graf 21 Závislost počáteční viskozity na teplotě, vzorky A1 – A4 .....	48
Graf 22 Závislost minimální viskozity na teplotě, vzorky A1 – A4 .....	48
Graf 23 Závislost počátku vytvrzování na teplotě, vzorky A1 – A4 .....	49
Graf 24 Závislost bodu gelace na teplotě vzorky A1 – A4 .....	49
Graf 25 Závislost bodu vytvrzení na teplotě .....	50
Graf 26 Závislost počáteční viskozity na teplotě, vzorky A4 – A6 .....	51
Graf 27 Závislost minimální viskozity na teplotě, vzorky A4 – A6 .....	52
Graf 28 Závislost počátku vytvrzování na teplotě, vzorky A4 – A6 .....	52
Graf 29 Závislost bodu gelace na teplotě, vzorky A4 – A6 .....	53
Graf 30 Závislost bodu vytvrzení na teplotě, vzorky A4 – A6 .....	53
Graf 31 Srovnání počáteční viskozity pro vzorky se stejným obsahem azinu a různým množstvím dikyandiamidu, při teplotách 90, 100, 110, 120 °C .....	55

Graf 32 Srovnání minimální viskozity pro vzorky se stejným obsahem azinu a různým množstvím dikyandiamidu, při teplotách 90, 100, 110, 120 °C.....	55
Graf 33 Srovnání počátku vytvrzování pro vzorky se stejným obsahem azinu a různým množstvím dikyandiamidu, při teplotách 90, 100, 110, 120 °C.....	56
Graf 34 Srovnání bodu gelace pro vzorky se stejným obsahem azinu a různým množstvím dikyandiamidu, při teplotách 90, 100, 110, 120 °C.....	56
Graf 35 Srovnání bodu vytvrzení pro vzorky se stejným obsahem azinu a různým množstvím dikyandiamidu, při teplotách 90, 100, 110, 120 °C.....	57
Graf 36 Srovnání počáteční viskozity pro vzorky se stejným obsahem dikyandiamidu a různým množstvím azinu, při teplotách 90, 100, 110, 120 °C. ....	58
Graf 37 Srovnání minimální viskozity pro vzorky se stejným obsahem dikyandiamidu a různým množstvím azinu, při teplotách 90, 100, 110, 120 °C. ....	59
Graf 38 Srovnání počátku vytvrzování pro vzorky se stejným obsahem dikyandiamidu a různým množstvím azinu, při teplotách 90, 100, 110, 120 °C. ....	59
Graf 39 Srovnání bodu gelace pro vzorky se stejným obsahem dikyandiamidu a různým množstvím azinu, při teplotách 90, 100, 110, 120 °C.....	60
Graf 40 Srovnání bodu vytvrzení pro vzorky se stejným obsahem dikyandiamidu a různým množstvím azinu, při teplotách 90, 100, 110, 120 °C.....	60

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1 Epoxidové pryskyřice na bázi Bisfenolu A .....	30
Tabulka 2 Naměřené hodnoty pro vzorek A1 .....	46
Tabulka 3 Naměřené hodnoty pro vzorek A2.....	46
Tabulka 4 Naměřené hodnoty vzorek A3 .....	46
Tabulka 5 Naměřené hodnoty vzorek A4 .....	46
Tabulka 6 Naměřené hodnoty vzorek A5 .....	47
Tabulka 7 Naměřené hodnoty vzorek A6 .....	47