

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Použití epoxidovaných esterů jako povrchové ochrany materiálů
Jakub Krejčí

Bakalářská práce
2023

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Jakub Krejčí**
Osobní číslo: **C19074**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Téma práce: **Použití epoxidovaných esterů jako povrchové ochrany materiálů**
Téma práce anglicky: **Use of epoxidized esters as surface protection of materials**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

1. Provedte rešerši o rostlinných olejích/živočišných tucích jako možných zdrojích surovin pro průmysl, zejména se zaměřte na estery.
2. Popište možnosti povrchové ochrany materiálů.
3. Připravte epoxidované methylestery ze dvou typů olejů.
4. Epoxidy použijte jako povrchovou ochranu a výsledky zhodnoťte.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Martin Hájek, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Bohumil Jašúrek, Ph.D.**
Katedra polygrafie a fotofyziky
Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2023**
Termín odevzdání bakalářské práce: **30. června 2023**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. Alena Komersová, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2023

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Při práci jsem použil informace z literatury, která je uvedena na konci práce v seznamu literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 22. června 2023.

Jakub Krejčí

PODĚKOVÁNÍ

S velkou pokorou bych zde rád poděkoval doc. Ing. Martinu Hájkovi, Ph.D. za ochotné vedení a pomoc při zpracovávání této bakalářské práce. Dále chci poděkovat Ing. Davidu Kociánovi, Ing. Bohumilu Jašůrkovi, Ph.D. a doc. Ing. Janě Machotové, Ph.D. za jejich rady a pomoc při experimentální části práce. Také děkuji svým blízkým za trpělivost a oporu, kterou se mnou mají po celou dobu studia.

Anotace

Práce se zabývá možností využití methylesterů dvou typů rostlinných olejů (řepkový a lničkový) jako výchozích látek pro přípravu povrchově ochranných nátěrových hmot. V teoretické části je popsáno složení olejů, produkty, které se z olejů získávají (především epoxidy a jejich využití), základy povrchové ochrany a základy polymerace (zejména kationtové). V rámci experimentální práce byla provedena transesterifikace olejů, epoxidace vzniklých esterů a jejich aplikace v povrchové ochraně materiálů (kationtová polymerace pomocí UV záření) včetně měření různých vlastností. Výsledkem práce bylo zjištění, že samostatné epoxidy, připravené z přírodních olejů, jsou k povrchové ochraně materiálů nevhodné kvůli nízké reaktivitě epoxidových skupin na alifatickém řetězci. Nicméně směsi epoxidů s komerčně dostupnými pojivy jsou vhodné. Mechanické zkoušky pak dokázaly, že u směsí epoxidů s komerčními pojivy došlo ke zvýšení pružnosti a snížení tvrdosti filmů oproti čistým komerčním pojivům.

Klíčová slova

Oleje, transesterifikace, estery, epoxidace, povrchová ochrana, polymerace

Annotation

The thesis is focusing on possibility of using methyl esters of two types of vegetable oils (rapeseed and camelina) as raw materials for the preparation of surface-protective coatings. Theoretical part describes composition of oils, products derived from oil (mainly epoxy and their use), foundations of surface protection and foundations of polymerization (mainly cationic). The experimental work included transesterification of oils, epoxidation of formed esters and their application in surface protection of materials (cationic polymerization by UV radiation) including measurement of various properties. It was found that pure epoxies, prepared from vegetable oils, were unsuitable for surface protection of materials due to low reactivity of epoxy groups on aliphatic chain. However, the mixtures of epoxides with commercially available binders are suitable for protection. The mechanical testing proved that mixtures of epoxides with commercial binders increased elasticity and reduced hardness in contrast to pure commercial binders.

Key words

Oils, transesterification, esters, epoxidation, surface protection, polymerization

Obsah

Seznam zkratk	8
1. Úvod.....	9
2. Teoretická část	10
2.1. Rostlinné oleje a živočišné tuky.....	10
2.1.1. Výroba olejů	12
2.1.2. Reakce olejů.....	14
2.2. Epoxidy a jejich využití	18
2.3. Povrchová ochrana	20
2.3.1. Nátěrové hmoty.....	20
2.3.2. Chemické a elektrochemické pokovování	22
2.4. Polymerace.....	23
3. Experimentální část.....	25
3.1. Použité chemikálie	25
3.2. Příprava epoxidovaných methylesterů	25
3.2.1. Transesterifikace lničkového oleje	25
3.2.2. Epoxidace.....	26
3.3. Příprava ochranných vrstev	27
3.3.1. Čisté lničkové a řepkové epoxidové formulace	27
3.3.2. Příprava směsí s komerčními pojivy.....	29
3.3.3. Nanášení ochranných vrstev na kovové desky	30
3.4. Mechanické zkoušky	31
4. Výsledky a diskuse	33
5. Závěr	40
Reference	41

Seznam zkratek

DOX	oxetanové komerční pojivo
DVE 3	vyniletherové komerční pojivo
EE	epoxidový ekvivalent [mol/kg]
E-L	epoxidovaný methylester z lničkového oleje
E-Ř	epoxidovaný methylester z řepkového oleje
FI	fotoiniciátor
ITX	isopropylthioxanthon (senzibilátor)
LME	methylester z lničkového oleje
ME	methylester
MK	mastná kyselina
ŘME	methylester z řepkového oleje
S21	epoxidové komerční pojivo
SP10	spirála s označením 10 μm
SC 938	fotoiniciátor SpeedCure 938
SC 976	fotoiniciátor SpeedCure 976
TAG	triacylglycerol

1. Úvod

V dnešní moderní době se ve světě setkáváme se stále rozšiřující nabídkou všech možných produktů, jako je elektronika, automobily, medicína, potraviny, stavby a mnoho dalších. Všechny tyto produkty se neustále zdokonalují, aby byly schopny uspokojit náročné potřeby jejich konzumentů a k tomu je potřeba využívat znalostí vědy. Tyto produkty pak pomáhají společnosti, aby se mohla neustále zdokonalovat, avšak k výrobě těchto produktů je potřeba využívat zdroje, které nám planeta nabízí.

Tímto se dostáváme k jednomu z největších světových problémů dnešní doby, a to je neustále se zvyšující spotřeba neobnovitelných zdrojů, jako je ropa, zemní plyn a uhlí. Ropné produkty se vyskytují dnes už téměř ve všech odvětvích průmyslu, jako je průmysl farmaceutický, automobilový, energetický, ale například i potravinářský. Ropa je však neobnovitelným zdrojem a její zásoby pomalu ubývají.

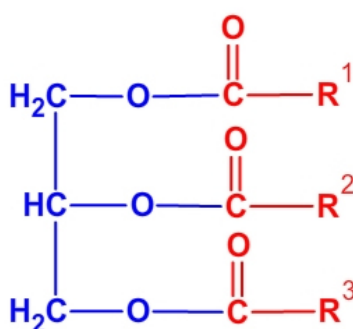
Na možné řešení tohoto problému se snaží přijít věda, která zkoumá možnosti využití alternativních obnovitelných zdrojů, jako je biomasa, rostlinné oleje nebo například i recyklovatelné odpady. Příkladem pak může být studium biopaliv, jako je bionafta vyráběná z rostlinných olejů. Na produkty z obnovitelných zdrojů jsou však kladeny nemalé nároky na jejich kvalitu a musí se svou kvalitou vyrovnat produktům ze zdrojů neobnovitelných. Tento problém se například týká maziv vyráběných z obnovitelných zdrojů. Maziva vyráběná z ropy se dnes vyrábí slučováním nízkomolekulárních řetězců a tím jsme schopni dosáhnout požadovaných vlastností. Maziva vyrobená z rostlinných olejů se svými vlastnostmi mohou rovnat s konvenčními mazivy, a dokonce mohou mít i vyšší mazivost, vyšší bod vzplanutí, vyšší viskózní index a nižší ztráty při zahřívání. Další výhodou je jejich netoxicity a snadná odbouratelnost. Nevýhodou však může být jejich nižší oxidační stabilita a vyšší pořizovací cena.

Tato práce se bude zabývat možností využít obnovitelné zdroje pro tvorbu ochranných vrstev materiálů. Budou se zde zkoumat rozdíly konvenčních pojmů a připravených pojmů z obnovitelných zdrojů.

2. Teoretická část

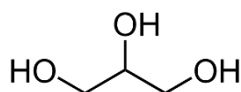
2.1. Rostlinné oleje a živočišné tuky

Oleje a tuky jsou estery vyšších mastných kyselin (MK) a trojsytného alkoholu glycerolu (obr. 1). Jedná se o látky patřící do skupiny lipidů, což je jedna ze základních makro složek každého živého organismu. Lipidy v organismech plní funkci stavební (buněčné membrány), ochrannou, řídicí (některé hormony), slouží jako zdroj a zásobárna energie, jako rozpouštědlo lipofilních látek a další. Významnou charakteristikou jednoduchých lipidů je jejich hydrofobní charakter, což je důsledkem dlouhých nepolárních řetězců vyšších MK. [1]



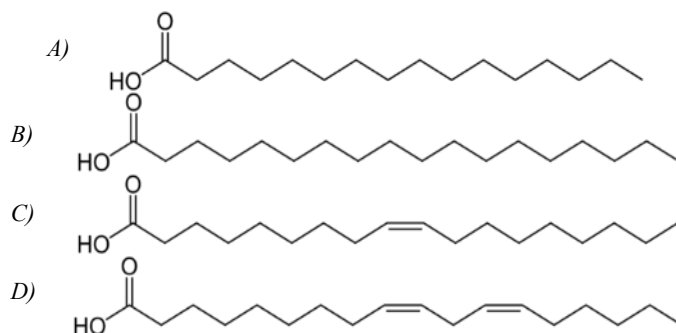
Obr. 1: obecný vzorec triacylglycerolu (R^1 , R^2 , R^3 mohou být různé mastné kyseliny) [2]

Glycerol (obr. 2) je triviální název trojsytného alkoholu propan-1,2,3-triolu. Je to bezbarvá viskózní kapalina sladké chuti. Pokud má molekula glycerolu esterifikovány všechny tři hydroxyskupiny mastnými kyselinami, nazývají se tyto látky triacylglyceroly (TAG), pokud dvě, jsou to diacylglyceroly a pokud jednu, jsou to monoacylglyceroly. [3]



Obr. 2: glycerol [3]

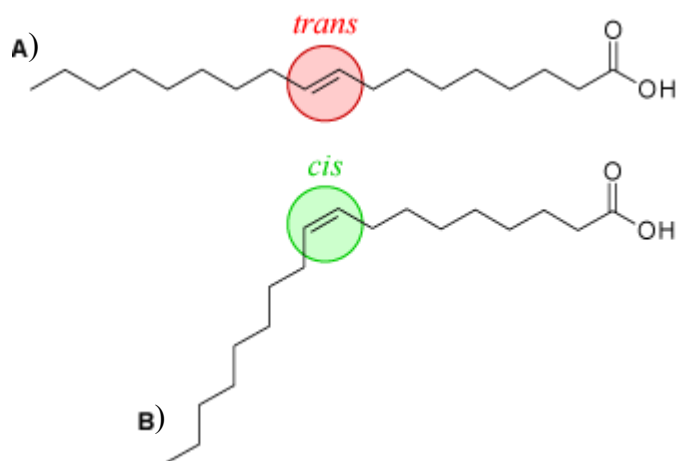
Vyšší mastné kyseliny jsou karboxylové kyseliny, které obsahují v řetězci 4 až 26 uhlíků. Podle samotné délky řetězce se pak dělí MK na krátké MK, které obsahují 4–6 uhlíků, MK se středním řetězcem, které obsahují 8–10 uhlíků, MK s dlouhým řetězcem, které obsahují 12–18 uhlíků a MK s velmi dlouhým řetězcem, které obsahují více jak 18 uhlíků. Dále se mastné kyseliny dělí podle obsahu dvojných vazeb v řetězci na nasycené (neobsahují dvojnou vazbu), nenasycené (obsahují jednu dvojnou vazbu) a polynenasycené (obsahují dvě a více dvojných vazeb). Příklady kyselin jsou na obr. 3. [1, 4]



Obr. 3: A) kyselina palmitová, B) kyselina stearová, C) kyselina olejová, D) kyselina linolová [5]

U nenasycených MK závisí nejen na počtu dvojných vazeb, ale i na jejich polohách na řetězci uhlíků. Tyto vazby se označují systematicky, nebo od konce řetězce a potom se pro ně zavádí označení omega. Nenasycené MK se například dělí na omega-3 a omega-6. Na obr. 3 D) je zobrazena kyselina linolová, která by spadala do skupiny omega-6 MK, jelikož od konce řetězce je první dvojná vazba na šestém uhlíku. Mastné kyseliny se také dají popsat zkráceným způsobem, a to označením CX:Y, kde X je počet uhlíků v řetězci a Y je počet dvojných vazeb v řetězci. Příkladem pak může být nasycená kyselina palmitová (C16:0) nebo kyselina stearová (C18:0) a nenasycená kyselina olejová (C18:1) nebo kyselina linolová (C18:2) (obr. 3). Omega-3 a omega-6 MK jsou důležité pro lidský organismus a některé z těchto kyselin jsou esenciální, tedy takové, které si tělo nedokáže vytvořit samo a je závislé na jejich příjmu z potravy. [6]

Dvojně vazby na řetězci mastné kyseliny se dále dělí podle geometrického uspořádání. Tento jev, zvaný stereoizomerie, rozděluje orientaci násobných vazeb na cis a trans. Izomery cis-trans jsou stereoizomery neboli látky se stejným sumárním vzorcem, které se liší v poloze vodíků na uhlících, mezi nimiž se nachází násobná vazba. U cis izomerů se nachází vodíky na stejné straně v trojrozměrném zobrazení, zatímco u trans izomerů jsou vodíky od sebe v ose násobné vazby pootočený o 180 ° (obr. 4). V přírodě se nejčastěji vyskytují MK v konfiguraci cis, zatímco v konfiguraci trans jen výjimečně. Tyto izomery se od sebe odlišují některými fyzikálně-chemickými a biologickými vlastnostmi (například teplota tání, teplota varu nebo viskozita), což je způsobeno zakřivováním uhlíkatého řetězce v místech násobných vazeb u cis konfigurace, zatímco trans izomery mají řetězec lineární a srovnatelný s nasycenými MK. [7, 8]



Obr. 4: A) trans konfigurace; B) cis konfigurace kyseliny olejové [5]

Typy MK v molekule TAG pak ovlivňují chemické a fyzikální vlastnosti látky. Z hlediska fyzikálních vlastností se jedná o bod tání, bod tuhnutí a viskozitu a z hlediska chemických se jedná o odolnost proti oxidaci, hydrolyze a hydrogenaci. Tuky obsahující větší množství nasycených MK se za laboratorní teploty vyskytují v tuhém skupenství a jsou zejména živočišného původu. Pokud tuky obsahují větší množství nenasycených MK, jsou za normálních podmínek kapalné. Tyto látky se pak nazývají oleje. Tuky a oleje mohou vlivem vlhkosti hydrolyzovat (žluknout). Vlivem vzdušného kyslíku se mohou především nenasycené MK oxidovat a následně polymerovat. Tímto procesem dochází ke vzniku tvrdého filmu a nazývá se vysychání olejů. [9]

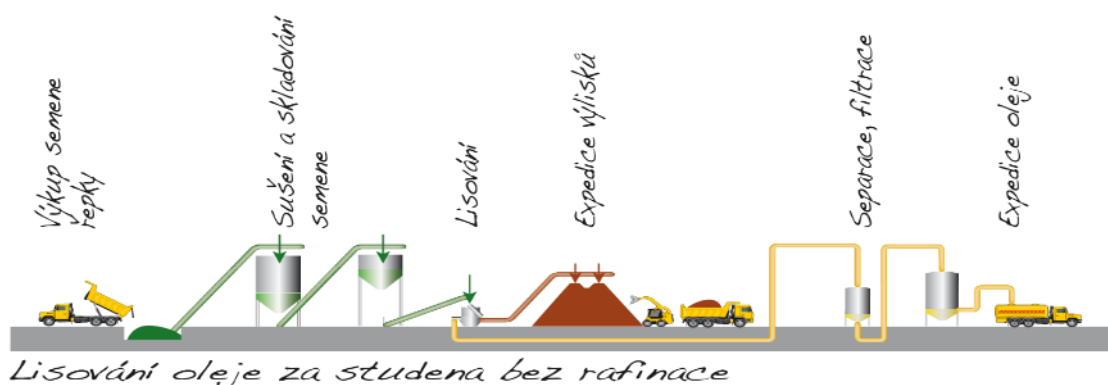
2.1.1. Výroba olejů

Zpracování plodin

Rostlinné oleje se získávají především z plodin, které spadají do skupiny olejin. Olejiny jsou rostliny, které v některých částech svého těla (především semena, plody, hlízy a olejnaté klíčky) obsahují větší množství oleje jako svou zásobní látku. Do této skupiny plodin pak patří řepka, sója, slunečnice, sezam, mák, hořčice, kokos, palmy olejné a další. V České republice se olejniny pěstují přibližně na 470 000 hektarech půdy a nejzastoupenějšími druhy jsou řepka olejka a slunečnice roční. Pěstované množství řepky olejky se však každoročně snižuje. [10]

Oleje se z plodin získávají mechanicky nebo chemicky. Mechanické způsoby jsou lisování za studena a lisování za tepla a chemické způsoby jsou extrakce, superkritická fluidní extrakce a destilace vodní parou. [11]

Mechanické lisování: Při mechanickém lisování se olej odděluje od pevných částí plodiny pomocí působení tlaku. Pokud se provádí lisování za studena, lisovaný materiál se dodatečně neohřívá a během lisování se kontroluje jeho teplota, aby nepřesáhla konkrétních hodnot pro danou plodinu (obr. 5). Při lisování za tepla se lisovaný materiál ohřívá na teplotu přibližně 160 °C, čímž dojde ke snížení viskozity oleje a zvýšení výtěžnosti. Jistou nevýhodou však je, že nadměrným zahříváním olejů dochází ke vzniku trans-mastných kyselin a k tvorbě dalších zdravotně neprospěšných látek. Z lisu se získává suspenze, která se pak rozdělí pomocí filtrace a získá se olej a šrot, což jsou zbytky slisovaných semen či plodů. Výhodou mechanického lisování je, že šrot se dá využít jako krmivo pro hospodářská zvířata. Mechanickým lisováním (především za studena) se získávají nejkvalitnější potravinářské oleje, ale nevýhodou je nízká extrakční účinnost. Šroty obsahují okolo 15 % nevyextrahovaného oleje. [11]



Obr. 5: Mechanické lisování oleje za studena [12]

Chemická extrakce: Chemická extrakce využívá k oddělení olejů od pevné fáze rostlin organická rozpouštědla, jako je hexan nebo pentan a tyto rozpouštědla se mísí s předem upravenými částmi rostlin. Olej se ze směsi s rozpouštědlem získává pomocí odpaření rozpouštědla vodní parou a extrahované šroty (odpady extrakce) obsahují v průměru 1 % oleje. Díky vysoké účinnosti této metody se dají extrahovat oleje i ze surovin s nižším obsahem olejů nebo se může tato metoda využít k následné extrakci oleje ze šrotu z mechanického lisování. Velkou nevýhodou chemické extrakce je používání hořlavých a zdravotně závadných rozpouštědel a vysoké pořizovací a provozní náklady oproti mechanickému lisování. Tyto oleje se proto označují s názvem POMACE nebo SANSA a nejsou vhodné pro potravinářský průmysl. Podobnou metodou, která však eliminuje

tyto nedostatky je superkritická fluidní extrakce, která místo organického rozpouštědla využívá superkritickou tekutinu¹ jako je oxid uhličitý. [11]

Rafinace olejů

Extrahované oleje většinou nemají vhodné vlastnosti, proto je potřeba oleje před dalším použitím upravit neboli rafinovat. Rafinací se dosáhne například vyšší čistoty oleje, vyšší trvanlivosti nebo i lepší chuti. Prvním procesem rafinace je hydratace, čímž se odstraní všechny suspenzované a rozpuštěné látky, pomocí vody nebo 0,1% roztokem kyseliny fosforečné. Vzniklý kal se potom odfiltruje. Dalším procesem je odkyselení, kdy se do oleje přidává zředěný roztok hydroxidu sodného a dochází ke snižování kyselosti za současného vzniku mýdlových vloček, které se potom využívají pro výrobu mýdla. Třetím a posledním procesem je bělení, kdy se z oleje odstraňují barviva, která mají nevhodný vliv nejen na barvu, ale i na trvanlivost oleje. [4]

2.1.2. Reakce olejů

Molekuly TAG mají ve své struktuře dvě reaktivní místa, kde může proběhnout chemická reakce. Prvním místem je esterová vazba mezi MK a glycerolem. Tato vazba může podléhat transesterifikaci, kyselé hydrolyze a velmi snadno alkalické hydrolyze. Druhým místem jsou dvojnásobné vazby na řetězcích nenasycených MK, kde může dojít k hydrogenaci, oxidaci nebo epoxidaci. [15, 16]

Reakce na esterové vazbě

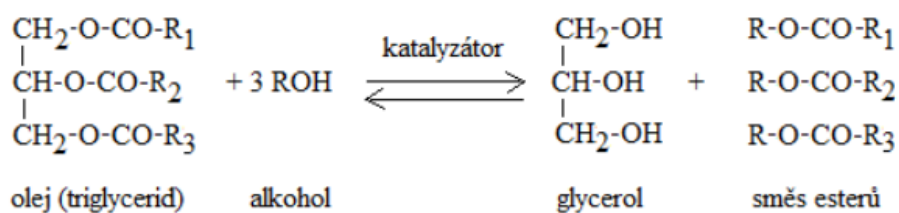
Kyselé hydrolyza oleje je reakce oleje v kyselém prostředí za přítomnosti vody, při které vzniká směs vyšších mastných kyselin (které byly obsaženy v oleji), diacylglycerolů, monoacylglycerolů a glycerolu. Alkalická hydrolyza je reakce oleje s hydroxidem sodným nebo draselným, při které vzniká glycerol a sodné nebo draselné soli vyšších MK, které olej obsahoval. Tato reakce se také nazývá zmýdelnění, jelikož soli vyšších MK se běžně užívají jako mýdla. Díky amfipatickému charakteru² solí vyšších MK mají mýdla čisticí účinky.

¹ Superkritická tekutina je látka jejíž teplota a tlak jsou vyšší než kritické hodnoty. Tato tekutina má dualistickou povahu čili některé vlastnosti se blíží vlastnostem kapaliny (solvatační schopnosti) a jiné se blíží vlastnostem plynu (viskozita, difuzivita). [13]

² Amfipatické (amfifilní) látky obsahují ve své struktuře hydrofilní a hydrofobní části. Mýdla nepolární (hydrofobní) částí pronikají do mastnoty a polární (hydrofilní) část odplaví nečistoty. [14]

Druhou reakcí je transesterifikace, což je katalyzovaná reakce TAG s jednoduchými alkoholy, při které vzniká směs esterů vyšších MK a glycerolu (obr. 6). Při transesterifikaci dochází k výměně esterově vázaného glycerolu za jednoduchý alkohol jako je methanol nebo ethanol. U transesterifikace také záleží na formě použitého katalyzátoru a podle toho se dá reakce rozdělit na homogenně katalyzovanou, heterogenně katalyzovanou nebo enzymově katalyzovanou. Při homogenní katalýze je katalyzátor stejného skupenství, jako reakční směs (obecně se může jednat i o tuhou látku rozpuštěnou v rozpouštědle). Homogenně katalyzovanou esterifikaci lze provádět v kyselém prostředí, kdy se využívá například kyselina sírová, nebo v bazickém prostředí, za přítomnosti hydroxidu sodného. Při heterogenní katalýze je katalyzátor jiného skupenství než reakční směs. Heterogenní katalýza využívá tuhých katalyzátorů (nerozpustných v alkoholu) a reakce se opět dělí na bazicky katalyzované, kdy se využívá například směsných oxidů a pro kyselou katalyzovanou iontoměnič. [15, 16]

Transesterifikace



Obr. 6: Homogenní transesterifikace olejů [17]

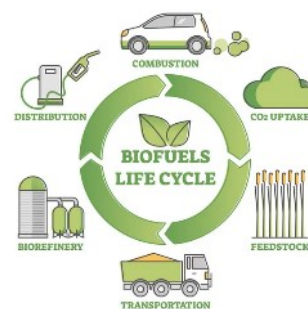
Bionafta: Velmi významným produktem, který se dnes transesterifikací vyrábí je bionafta, která se označuje MEŘO (methylester řepkového oleje) nebo FAME (fatty acid methyl ester). Bionafta se hodnotí jako ekologické a biologicky odbouratelné palivo a řadí se proto mezi obnovitelné zdroje energie. V Evropě se bionafta vyrábí nejčastěji z řepkového oleje a methanolu za bazické (alkalické) homogenní katalýzy. Methanol se využívá především díky jeho vysoké reaktivitě a nízké ceně, avšak jeho nevýhodou je jeho toxicita a nemísitelnost s oleji. [18]

Nejpoužívanějším katalyzátorem při výrobě bionafty je methanolát sodný, který se připravuje reakcí hydroxidu sodného s methanolem. Důležitým aspektem je obsah vody v reakční směsi při transesterifikaci, jelikož voda posunuje rovnovážnou reakci methanolu a hydroxidu k výchozím látkám (rovnice (1)) a dochází pak k nežádoucí reakci hydroxidu s olejem za tvorby mýdla. Obsah vody proto musí být ve výchozích surovinách co nejmenší. Bazická homogenní katalýza se využívá především kvůli její rychlosti,

vysokým výtěžkům a nízkým požadavkům na podmínky reakce, avšak nevýhodou je nenávratnost katalyzátoru a tvorba mýdla, které snižuje výtěžek reakce. [18, 19]



Bionafta vyrobená z řepkového oleje je takzvané biopalivo první generace, což jsou biopaliva vyráběná z potravinářských plodin pěstovaných na orné půdě. Z hlediska vlastností má bionafta vyšší mazací schopnost než konvenční nafta, díky čemu dochází při jejím používání ke snížení opotřebení motorové jednotky. Samostatná čistá bionafta má také nulový efekt oxidu uhličitého, což znamená, že oxid uhličitý, který vzniká spalováním bionafty, byl původně vázán v biomase, která oxid uhličitý zase vázala z ovzduší. Pokud se však zohlední výroba od zasetí plodiny, přes pěstování, sklizení, skladování, dopravování a další výrobní procesy, jsou emise spojené s používáním biopaliv nenulové (obr. 7). Výhodou samostatné bionafty je také to, že neobsahuje síru, polyaromatické látky a halogeny. Většinou se bionafta nenabízí jako samostatné palivo, ale přimíchává se do konvenčních paliv. Výhodou směsi je, že bionafta zvyšuje cetanové číslo³. [18]



Obr. 7: Uhlíkový cyklus při pěstování, zpracování a spalování bionafty [20]

Jistou nevýhodou bionafty může být horší oxidační stabilita, kdy může v motorové jednotce docházet k vytváření nánosů, hydrolýze při kontaktu s vodou, kdy může dojít ke korozi palivového systému, vyšší viskozita, kdy dochází k tvorbě větších kapek při průtoku tryskou a samozřejmě vyšší cena. Dopady některých z těchto nevýhod se dají zmírnit, a to použitím vhodných aditiv. [15, 18]

Reakce dvojných vazeb

Na dvojných vazbách nenasycených MK může docházet k hydrogenaci, a tím nasycení řetězce MK (ztužování tuků). Hydrogenace je adice plynného vodíku na dvojnou vazbu za využití katalyzátorů na bázi niklu. Nasycením dvojných vazeb dochází ke zvýšení bodu tání. Hydrogenace se například využívá při výrobě margarínů, což jsou ztužené rostlinné oleje.

³ Cetanové číslo je ukazatel kvality motorové nafty. Udává teoretický procentuální obsah n-hexadekanu ve směsi s 1-methylnaftalenem, která má stejnou vznětovou charakteristiku, jako srovnávaný vzorek.

Druhou reakcí, která může na dvojných vazbách probíhat, je oxidace vzdušným kyslíkem, kdy mohou vznikat aldehydové nebo ketonové funkční skupiny. Oxidace dvojných vazeb se nazývá žluknutí tuků a negativně ovlivňuje vlastnosti olejů.

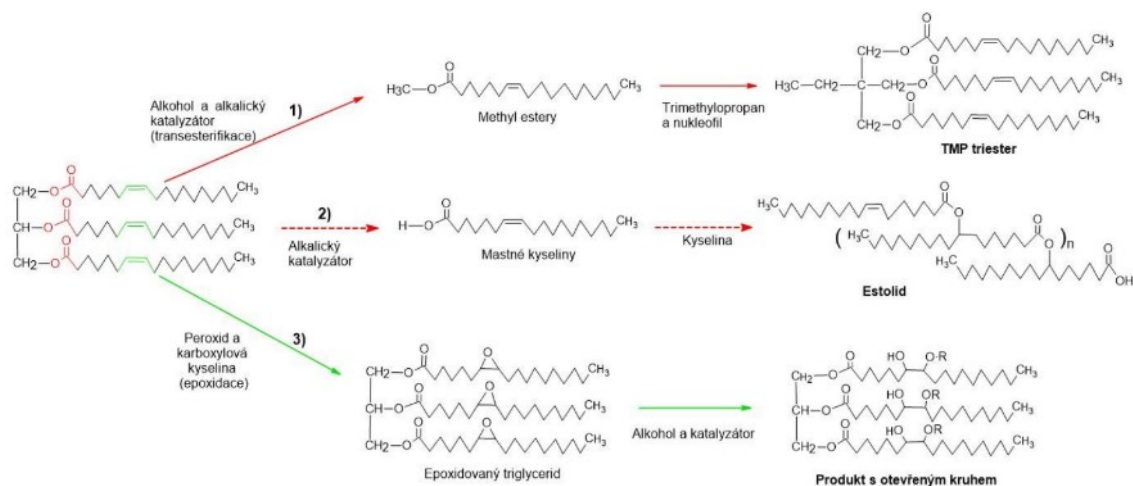
Další reakcí je epoxidace, kdy se dvojná vazba na řetězci transformuje na oxiranovou funkční skupinu. Epoxidací lze zlepšit vlastnosti olejů, jako jsou oxidační stabilita nebo viskozita. Epoxidy se využívají například jako maziva nebo jako surovina pro výrobu polymerů, stabilizátorů nebo povrchově ochranných nátěrů. [15, 16]

Biolubrikanty: Lubrikanty neboli maziva, jsou látky, jejichž účelem je omezit tření mezi dvěma povrchy. Této vlastnosti se využívá především u mechanicky namáhaných součástí motorových jednotek, čerpadel a jiných poháněných strojů, avšak lubrikanty se využívají například i v medicíně při mazání umělých kloubů nebo k osobním účelům. V dnešní době se používají lubrikanty z ropných frakcí (minerální oleje) nebo syntetické oleje (polyalfaolefiny). [21]

Oleje a jednoduché estery připravované transesterifikací rostlinných olejů mají samy o sobě mazací schopnosti, ale kvůli nízké oxidační a tepelné stabilitě a špatným mazacím vlastnostem při nízkých teplotách nejsou využitelné v surovém stavu. Odstranění těchto nedostatků spočívá v úpravě olejů a jejich esterů pomocí přídavku aditiv nebo jejich chemické transformaci. Chemickou úpravou se dají připravit tři skupiny látek, které se dají využít jako biolubrikanty a jsou to triestery, estolidy a epoxidy (obr. 8). Jednou z charakteristických vlastností lubrikantů je, že z hlediska jejich chemické struktury se jedná o skupiny látek s dlouhými řetězci, což zajišťuje jejich mazací vlastnosti a platí to i u těchto chemicky transformovaných olejů a esterů. [15, 16, 21]

Triestery se připravují reakcí jednoduchých esterů s trojsytnými alkoholy v prostředí katalyzátoru. Nejběžnějším typem připravovaných triesterů je trimethylolpropan ester, který se připravuje reakcí methylesteru s trimethylolpropanem. Triestery mají lepší vlastnosti při nízkých teplotách a vyšší tepelnou stabilitu než samostatné oleje.

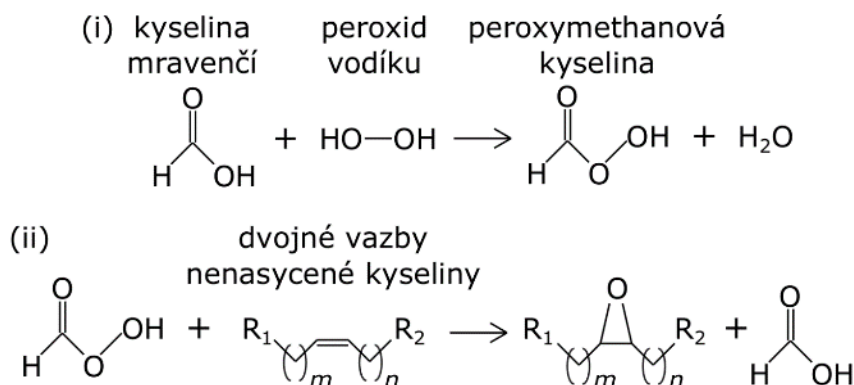
Estolidy jsou polymery nenasycených MK, které jsou vázány přes karboxylovou skupinu ke dvojně vazbě na řetězci jiné molekuly. Při této reakci (polymeraci) se jako katalyzátor využívá kyselina sírová, ale podle podmínek reakce a použitého typu MK může reakce probíhat i bez něj. Estolidy mají výrazně lepší oxidační stabilitu, jelikož dochází k transformaci náchylné dvojně vazby, vyšší mazivost a lepší vlastnosti při nízkých teplotách než samostatné oleje. [15, 16, 21]



Obr. 8: Příprava triesterů, estolidů a epoxidů [16]

2.2. Epoxidy a jejich využití

Epoxidy jsou poslední skupinou biolubrikantů připravovaných z rostlinných olejů, ale vzhledem k jejich dalším možnostem využití jsou popsány v samostatné kapitole. Při epoxidaci olejů nebo jednoduchých esterů dochází k tvorbě oxiranového kruhu v místě dvojně vazby. Epoxidace probíhá díky peroxokyselině, která vzniká z peroxidu vodíku a jednoduché karboxylové kyseliny (mravenčí nebo octová), která atakuje dvojnou vazbu nenasycených MK (obr. 9). Při této reakci je třeba využít katalyzátor, který slouží k tvorbě peroxokyseliny, urychlení reakce a potlačení bočných reakcí. Katalýza se dělí na homogenní, heterogenní a enzymatickou. [15, 16, 21]



Obr. 9: Vznik peroxokyseliny mravenčí (i) a epoxidace dvojných vazeb MK (ii) [22]

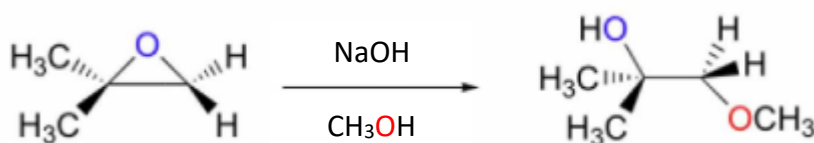
Při homogenní katalýze se využívá silných anorganických kyselin, jako je kyselina sírová nebo chlorovodíková. Proton z kyseliny se uplatňuje jako katalyzátor při tvorbě peroxokyseliny. Nevýhodou tohoto typu katalýzy je, že dochází k bočním reakcím, jako je otevírání oxiranového kruhu, tvorba ketonových funkčních skupin a tvorba alkoholů.

Pro potlačení nežádoucích produktů se musí reakční směs po ukončení reakce zneutralizovat a reakční podmínky musí být optimalizovány. [21]

Jako heterogenní katalyzátor lze využít iontoměničové pryskyřice nebo sloučeniny kovů, jako je titan nebo wolfram. Princip reakce je podobný jako u homogenní katalýzy, kdy dochází pomocí katalyzátoru k tvorbě peroxokyseliny a následné reakci s dvojnou vazbou, výhodou však je, že zde mnohem méně dochází k bočním reakcím a velmi snadno se katalyzátory separují od reakční směsi. Nevýhodou však je nižší aktivita katalyzátoru, problémem může být nízká stabilita (rozpuštění katalyzátoru) a použití značného množství spolurozpouštědla. [21]

Epoxidy mají lepší mazivost, vyšší bod tuhnutí a nižší viskózní index než samostatné oleje a jejich vlastnosti se dají ještě nadále zlepšit otevřením oxiranového kruhu bazickou či kyselou katalýzou. Otvíráním oxiranového kruhu se také z epoxidů připravují polymerní sloučeniny, které se používají pro povrchovou ochranu materiálů. [15]

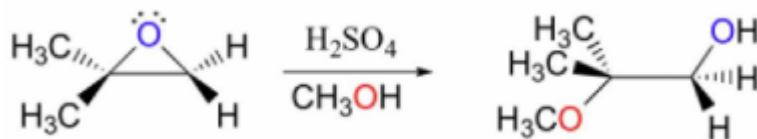
Při bazické katalýze dochází k otevírání oxiranového kruhu mechanismem S_N2 , neboli bimolekulární nukleofilní substitucí. Reakce se účastní epoxid spolu s nukleofilem, kterým může být například methoxy skupina připravená z methanolu a hydroxidu sodného (katalyzátoru). Při reakci S_N2 atakuje nukleofil méně substituovaný uhlík oxiranového kruhu a oxiranový kyslík se od tohoto uhlíku štěpí. Při reakci s methoxidem dochází ke vzniku alfa hydroxyetheru, kdy je hydroxy skupina na více rozvětveném uhlíku (obr. 10). [21]



Obr. 10: Otvírání oxiranového kruhu při bazické katalýze [21]

Při kyselé katalýze se reakce účastní epoxid spolu s nukleofilem (například methanolem) a kyselinou (katalyzátorem). Mechanismus reakce je v tomto případě S_N1 , neboli monomolekulární nukleofilní substituce. Při tomto mechanismu dochází nejprve k protonaci oxiranového kyslíku, následnému štěpení vazby uhlík-kyslík u více substituovaného uhlíku (dochází ke hromadění kladného náboje) a nakonec k nukleofilnímu ataku na tento uhlík. Produktem reakce epoxidu s methanolem je opět

alfa hydroxyether, avšak hydroxy skupina se bude nacházet na méně rozvětveném uhlíku (obr. 11). [21]



Obr. 11: Otevírání oxiranového kruhu při kyselé katalýze [21]

Otevírání oxiranového kruhu kyselou katalýzou se využívá při polymeraci epoxidů pomocí silných Brønstedových nebo Lewisových kyselin, které se připravují z fotoinicíátorů citlivých na UV záření. Polymerace pak probíhá kationtově, kdy monomerem je další molekula epoxidu a v reakci vystupuje jako nukleofil. Polymerací pak dochází ke vzniku makromolekulárních látek, které se používají jako povrchově ochranné nátěrové hmoty. Touto skutečností se zabývá tato bakalářská práce, a proto budou v dalších kapitolách řešeny základy povrchové ochrany a polymerace, především pak kationtově, kterou se z epoxidů připravovaly nátěrové hmoty pro povrchovou ochranu materiálů.

2.3. Povrchová ochrana

Každý materiál, se kterým se setkáváme v běžném životě (jako kovy, dřevo, textilie...), do jisté míry degraduje s časem neboli se mění jeho vlastnosti. Tato změna vlastností je nechtěná, jelikož může dojít například k destrukci zařízení, které je vyrobeno z daného materiálu a mnohdy mohou tyto situace být životu nebezpečné (například zkorodovaná mostová konstrukce). Pokud dochází ke změně vlastností materiálu kvůli chemickým reakcím, nazývá se tento jev koroze. Pro ochranu materiálů se proto používá nejčastěji ochranných nátěrů, které zpomalují korozi materiálu a to tím, že separují povrch materiálu od okolního prostředí a samy mnohdy působí jako inhibitory koroze. Jednou skupinou ochranných látek jsou právě epoxidy. [23]

2.3.1. Nátěrové hmoty

Nátěrových hmot existuje celá řada a na povrch materiálu se nanáší v těstovitém, práškovém nebo tekutém stavu. Nátěrové hmoty neslouží pouze k ochraně materiálu, ale někdy slouží zároveň jako dekorativní prvek. Podle způsobu nanášení, druhu nátěru a druhu materiálu se vytvoří na povrchu materiálu ochranný film o požadovaných vlastnostech. Ochranný film pak chrání materiál před účinky slunečního záření, větru, vody a dalším faktorům, které podporují degradaci materiálu. Na ochranných

vlastnostech filmu se podílí stupeň přilnavosti nátěru, jeho tloušťka, nasákavost, propustnost pro korozní média, inhibiční účinky pigmentů, kvalita předúpravy povrchu a samotná chemická podstata ochranného nátěru. Pro nátěrové hmoty existuje celá řada dělení:

- Vodouředitelné nebo ředitelné organickými rozpouštědly
- Transparentní a pigmentované
- Podle místa použití – vnitřní, venkovní, speciální (žárovzdorné)
- Podle podmínek použití – základové, napouštěcí, podkladové a vrchní

Podle způsobu tvorby filmu se také nátěrové hmoty dělí na vysychavé chemicky, kdy při vytvrzování filmu (změně skupenství z kapalného na tuhé) dochází k reakcím, jako jsou polymerace, oxidace, polykondenzace a další, na vysychavé fyzicky, kdy dochází k odpaření vody nebo rozpouštědla a na vysychavé fyzicky a chemicky zároveň. [24, 25]

Nátěrové hmoty jsou komplexní směsi látek. Jednou ze složek nátěrových hmot jsou filmotvorné látky neboli pojiva. Nejčastěji to bývají netěkavé organické sloučeniny, jako třeba rostlinné oleje (lněný, tungový...), přírodní a syntetické pryskyřice (jantar, arabská pryskyřice...), kaučukové deriváty (syntetický nebo cyklizovaný kaučuk), celulózové deriváty (estery celulózy) a další. Pojiva slouží v nátěrových hmotách jako nosič pigmentů a k tvorbě souvislého tuhého filmu o požadované tloušťce. Filmotvorné látky určují reologické⁴ vlastnosti nátěrové hmoty, jako je viskozita, lepivost, délka vlákna a tixotropii⁵. Dále ovlivňují přilnavost a pružnost vytvrzeného filmu. Pojiva mohou v některých případech společně s ředidly narušovat povrch některých materiálů a tím umožní dokonalou adhezi nátěrové hmoty. Pojiva mohou být například i upravené epoxidy z obnovitelných zdrojů. [24, 25, 26]

Další složkou nátěrových hmot jsou pigmenty. Pigmenty mohou být organické i anorganické sloučeniny přírodního či syntetického původu a jedná se o prášky o velmi vysoké jemnosti (0,2–10 μm). Pigmenty v nátěrové hmotě zajišťují její antikorozi vlastnosti a také její zbarvení (obr. 12). Podle způsobu antikorozi ochrany se pigmenty rozdělují na pigmenty působící bariérovým efektem, obětované pigmenty a pigmenty inhibující korozi elektrochemicky. Vlastnosti jednotlivých pigmentů vycházejí z jejich

⁴ Reologie je vědní obor zkoumající zákony deformačních vlastností látek pod vlivem vnějších sil. [30]

⁵ Tixotropie je jev, kdy dochází při konstantním působení smykového napětí v čase ke snižování viskozity. [30]

chemického složení, tvaru a velikosti částic, měrného povrchu částic a krystalového uspořádání. Pigmenty se dále dělí podle jejich barvy na bílé (titanová běloba), žluté (žluté okry), červené (červené okry), modré (kobaltová modř) a další. [25, 27, 28]



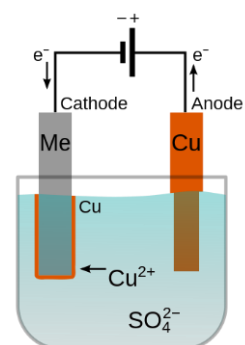
Obr. 12: Různě barevné pigmenty [29]

Ochranné a nanášecí vlastnosti nátěrových hmot se dají zlepšit přidávkem změkčovadel, plniv a dalších aditiv. Změkčovadla jsou nereaktivní netěkavé látky, které netvoří tuhý film, ale slouží k rozpuštění pojiv a tím ke zlepšení pružnosti nanesených vrstev. Plniva v nátěrových hmotách zlepšují mechanické a antikorozi vlastnosti a také slouží k nastavení objemu u drahých nátěrových hmot. Jedná se o nerozpustné minerální látky, které jsou v nátěrových hmotách v disperzním stavu (podobně jako pigmenty). [25, 28]

2.3.2. Chemické a elektrochemické pokovování

Jiným způsobem ochrany povrchu materiálu může být jeho pokovování, což je vytvoření ochranné kovové vrstvy na jeho povrchu. Tento způsob ochrany může být proveden bez průchodu proudu nebo s ním. Metodu bez průchodu proudu nazýváme chemické pokovování a s průchodem proudu galvanické (elektrochemické) pokovování. Před provedením těchto metod je potřeba vždy důkladně očistit povrch materiálu, který se má pokovovat. To se provádí pomocí odmašťování, kartáčování, broušení a dalších postupů. [13, 28, 32]

Nejčastěji používané galvanické pokovování se provádí v lázni s roztokem soli kovu, který chceme na povrch materiálu nanést. Při galvanickém pokovování se využívá působení elektrického pole k vyloučení kovu na povrchu materiálu (elektrolýza). K povrchu materiálu se připojí katoda a anoda a při vnucení proudu dojde v místě katody k vyloučení kovu, který je obsažen ve formě iontů v roztoku (obr. 13). Tímto způsobem se dají pokrývat pouze materiály, které jsou vodivé nebo mají alespoň vodivý povrch (může se provést nejprve chemické pokovování a pak následně galvanické pokovování). Touto metodou vznikají vrstvy kovů o tloušťce pouhých setin milimetrů a nejčastěji se materiály galvanizují pomocí zinku, cínu, mědi a niklu. [31, 32]



Obr. 13: Galvanické pokovování mědi [32]

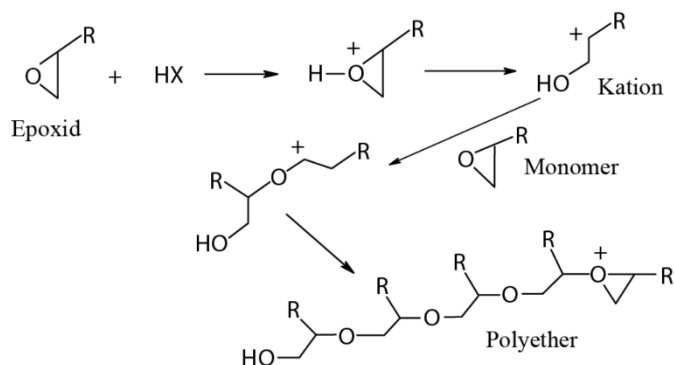
2.4. Polymerace

Polymerace jsou reakce, kdy dochází ke vzniku vysokomolekulárních sloučenin z nízkomolekulárních (monomerů), a to opakováním jednotlivých reakčních kroků. Polymerace může probíhat pouze za předpokladu, že jsou splněny chemické podmínky (monomer musí být alespoň dvojfunkční), termodynamické podmínky (Gibbsova energie reakce musí být záporná) a kinetické podmínky (rychlost růstové reakce musí být vyšší než rychlost vedlejších reakcí). Při polymeraci rozlišujeme elementární kroky reakce, což jsou iniciace (zahájení růstu řetězce), propagace (růst řetězce), terminace (ukončení růstu řetězce) a transfer (přenos aktivního růstového centra). Polymerace jsou zpravidla děleny na polymerace stupňovité a řetězovité. Tyto typy se od sebe vzájemně liší, a to mechanismem reakce a rychlostí jednotlivých kroků reakce. [33]

Jedním typem řetězové polymerace jsou iontové polymerace. Jsou to reakce, kdy je aktivní centrum monomeru polarizováno (má iontový charakter). Pokud má aktivní centrum kladný náboj, bude probíhat polymerace kationtová a pokud záporný, bude probíhat polymerace aniontová. Náboj aktivního centra je ovlivněn jeho polarizací, což způsobují substituenty v molekule monomeru a samotný typ aktivního centra (dvojná vazba či sloučeniny s heteropolární násobnou vazbou). Aby iontové polymerace probíhaly, musí být v přítomnosti katalyzátor. [33]

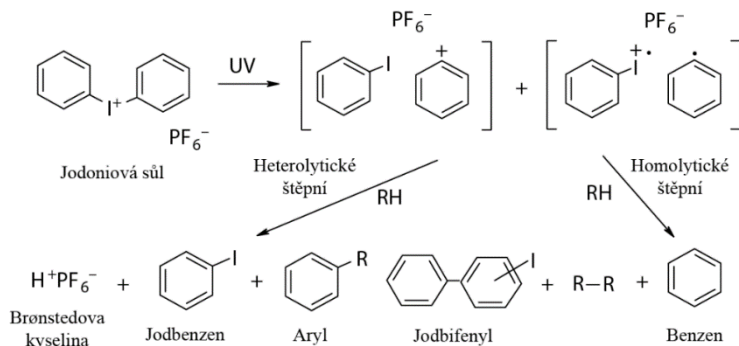
Kationtová polymerace

Kationtové polymerace probíhají na volných iontech nebo na iontových párech a jsou iniciovány silnými Lewisovými či Brønstedovými kyselinami. Pro tuto reakci se nejčastěji používají epoxidové či vinyletherové monomery. Reakce u epoxidů probíhá tak, že pomocí Lewisovi či Brønstedovy kyseliny dojde k otevření oxiranového kruhu, vzniku karbokationtu a následné reakci tohoto karbokationtu s oxiranovou skupinou jiné molekuly (obr. 14). Tato reakce může probíhat několik hodin, jelikož používané Brønstedovy kyseliny jsou velmi stabilní. [24, 33, 34]



Obr. 14: Průběh kationtové polymerace epoxidu [35]

Fotoiniciátory (FI) pro kationtovou polymeraci jsou soli organického kationtu a anorganického aniontu, které se po absorpci UV záření štěpí za vzniku Brønstedovy nebo Lewisovy kyseliny. Pro kationtovou polymeraci se nejčastěji využívají iodoniové či sulfoniové soli u kterých může docházet k heterolytickému i homolytickému štěpení. Vzniklý aniont poskytuje s donorem vodíku Brønstedovu kyselinu. Absorpci UV záření ovlivňuje struktura organického kationtu a účinnost vzniklé kyseliny ovlivňuje anorganický aniont. Podle anorganického aniontu vzrůstá reaktivita v tomto pořadí: $\text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{AsF}_6^- < \text{SbF}_6^-$. [35]



Obr. 15: Vznik Brønstedovy kyseliny z iodoniové soli [35]

3. Experimentální část

3.1. Použité chemikálie

- Lníčkový olej (*Camelina sativa*) – $\check{c}_k = 1,52$ mg KOH/g, obsah vody = 368 ppm
- Methylester z řepkového oleje
- Methanol – 99,99% (p.a.) (Lach-Ner s.r.o.)
- Hydroxid draselný – 83,4% (p.a.) (PENTA s.r.o.)
- Oxid uhličitý – 99,9% (Linde Gas a.s.)
- Kyselina mravenčí – 98% (p.a.) (Lach-Ner s.r.o.)
- Peroxid vodíku – 30% (p.a.) (PENTA s.r.o.)
- Pojivo S21 – 3,4-epoxycyclohexyl-methyl-3,4-epoxycyclohexan karboxylát (Synasia)
- Pojivo DOX – bis {[1-ethyl(3-oxetanyl)] methyl} ether (Synasia)
- Pojivo DVE3 – tri(ethylen glykol) divynil ether (BASF)
- Fotoiniciátor SpeedCure 938 – (Arkema)
- Fotoiniciátor SpeedCure 976 – (Arkema)
- Senzibilátor ITX – (Synasia)
- Aditivum BYK-UV 3570 – polydimethylsiloxan rozpuštěný v propoxylovaném neopentylglykol diakrylátu (BYK group)

3.2. Příprava epoxidovaných methylesterů

3.2.1. Transesterifikace lníčkového oleje

Transesterifikace byla provedena u oleje z lníčky seté (*Camelina sativa*), a to navážením 420 g oleje a převedením do reaktoru (1000 ml), ve kterém byl teploměr a míchadlo. Dále byly naváženy 4 g katalyzátoru (KOH), které se rozpustily v 92 g methanolu. Roztok methanolu a KOH byl převeden do reaktoru k oleji. Teplota byla udržována termostatem na 60 °C, rychlost otáčení míchadla byla 400 otáček za minutu (RPM). Doba reakce byla 90 minut. Reaktor s probíhající reakcí je na obr. 16. Při reakci docházelo k transesterifikaci TAG s methanolem za vzniku methylesterů mastných kyselin (ME), které byly obsaženy v původním triglyceridu. Pro ukončení reakce byl do reakční



Obr. 16: Transesterifikace lníčkového oleje

směsi přiveden plynný oxid uhličitý, který zneutralizoval KOH na K_2CO_3 , který transesterifikaci nekatalyzuje. Reakční směs byla převedena do odsávací baňky a pomocí zvýšené teploty a sníženého tlaku se oddestiloval přebytečný methanol. Tato směs byla dále převedena do dělicí nálevky, kde došlo k oddělení ME a glycerolové fáze. ME fáze byla použita pro další krok experimentu.

3.2.2. Epoxidace

Pro epoxidaci byly využity dva vzorky, a to ME z lničky seté (LME) a ME z řepkového oleje (ŘME). Nejprve byl připraven epoxid z LME navážením 185 g LME, 34,3 g kyseliny mravenčí (katalyzátor) a obě látky byly převedeny do reaktoru (1000 ml), ve kterém byl teploměr, míchadlo a do jednoho z hrdel byla vložena dělicí nálevka, do které bylo naváženo 305,1 g 30% peroxidu vodíku. Peroxid vodíku byl po kapkách přidán do reakční směsi a potom se směs ohřála na 50 °C. Míchadlo bylo nastaveno na 400 RPM a doba reakce byla 4 hodiny. Po proběhnutí reakce byla reakční směs převedena do velké dělicí nádoby a bylo přidáno přibližně 50 ml roztoku 4,5% K_2CO_3 s 0,5 % NaCl. Uhlíctan draselný sloužil k neutralizaci kyseliny mravenčí. S nádobou bylo třepáno za současného upouštění vznikajícího oxidu uhličitého do té doby, dokud se plyn dále nevylučoval. Dále byla oddělena vodná fáze a zbylá esterová fáze se převedla do odsávací baňky. Do odsávací baňky bylo přidáno přibližně 10 ml methanolu, zapojilo se vakuové čerpadlo a oddestilovala se zbylá voda a methanol. Po destilaci byl vzorek převeden do zásobní lahve a byl připraven pro další kroky experimentů.

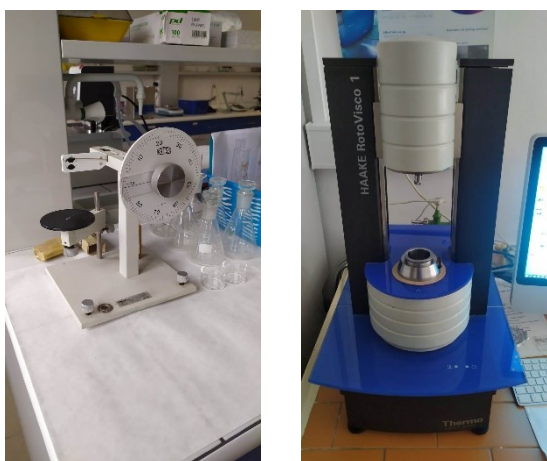
U vzorku ŘME se postupovalo obdobně. Do reaktoru bylo naváženo 250 g ŘME a 40 g kyseliny mravenčí. Navážka ŘME je jiná než LME a to z důvodu optimalizace reakce, jelikož mají oba ME různé jodové číslo. [36] Do děličky bylo naváženo 196,6 g peroxidu vodíku a ten se opět nechal vykat do reaktoru. Podmínky reakce byly: teplota 60 °C, 350 RPM. Doba reakce byla 5 hodin. Po ukončení reakce byla směs převedena do dělicí nádoby a bylo přidáno 50 ml roztoku 4,5% K_2CO_3 s 0,5 % NaCl. Po neutralizaci reakční směsi a oddělení vodné fáze byla olejová fáze převedena do odsávací baňky spolu s přibližně 15 ml methanolu. Voda a methanol byly oddestilovány a vzorek byl převeden do zásobní lahve.

U obou epoxidovaných ME bylo provedeno stanovení:

- Obsahu oxiranových skupin – nepřímá titrační metoda, kde dochází k adici bromovodíku vznikajícího reakcí bromidu kvarterní amoniové soli a odměrného

činnidla kyseliny chloristé na indikátor krystalová violet' s barevným přechodem z fialové do tyrkysové barvy → obsah oxiranových skupin se vyjadřuje epoxidovým ekvivalentem (EE), což je molární obsah oxiranových skupin v 1 kg vzorku [16]

- Dynamické viskozity – bylo využito rotačního viskozimetru HAAKE RheoVisco 1 s konfigurací válec-válec (obr. 17 vpravo), kde se sledovala dynamická viskozita η [Pa·s] vzorku na nastavené smykové rychlosti $\dot{\gamma}$ [1/s]
- Povrchového napětí – bylo využito kroužkového tenziometru Krüss K6 (obr. 17 vlevo), kde se sleduje napětí, které je potřebné pro odtržení platinového kroužku od hladiny a naměřená hodnota přímo odpovídá povrchovému napětí σ [N·m⁻¹]



Obr. 17: Vlevo – Tenziometr Krüss K6, vpravo – Viskozimetr HAAKE RheoVisco 1

3.3. Příprava ochranných vrstev

3.3.1. Čisté lničkové a řepkové epoxidové formulace

Pro přípravu ochranných vrstev byla vytvořena směs (formulace) epoxidu a fotoiniciátoru. Byly připraveny dva vzorky, a to směs epoxidu LME (E-L) s FI a směs epoxidu ŘME (E-Ř) s FI. Do obou vzorků se přidalo 2,5 hm.% FI SpeedCure 938 (dále jen SC 938), což je diaryliodoniová sůl, která se po ozáření UV štěpí za vzniku HPF₆ (Brønstedova kyselina zahajující polymeraci). Vzorky byly naváženy do tmavených vialek (tab. 1):

Tab. 1: Navážky epoxidů a fotoiniciátoru SC 938

Vzorek:	m_{epox} [g]	$m_{\text{SC 938}}$ [g]	$w_{\text{SC 938}}$ [hm. %]
Lnička	9,7475	0,2426	2,43
Řepka	8,3655	0,2124	2,48

Dalším krokem bylo vytvrzování vzorků, což se provádělo v UV tunelu Miniterm UV 220. UV tunel je vybaven nedopovanou střednětlakou rtuťovou výbojkou, jejíž výkon lze nastavit na $60 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}$ nebo $120 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}$. Tunel je také vybaven vzduchovým chlazením lamp, odsáváním vznikajícího ozonu a regulátorem rychlosti transporního pásu. [37]

Vzorky byly nanášeny na karton (plošná hmotnost 250 g/m^2) laminovaný matnou polypropylenovou folií. Nanášení se provádělo nakapáním malého množství vzorku na kraj desky pomocí kovové špachtle a následným rozetřením pomocí kovové nanášecí spirály od firmy ELCOMETER s označením 10 (SP10), 20 a $30 \mu\text{m}$. Celkem bylo nanášeno 24 vrstev, které byly vytvrzeny dávkou ozáření $500 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $1000 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Míra vytvrzení vrstev se stanovovala pouze subjektivně, a to dotykem, či přejetím prstem po okraji vrstvy. Pokud vrstva nebyla dostatečně vytvrzená, tak lepila, zanechávala v sobě otisk, nebo se její okraj rozmazával. Stanovení však vždy prováděli alespoň dva lidé.

Úprava čistých epoxidových formulací

První způsob úpravy formulací spočíval v přidání senzibilátoru do připravených vzorků z minulého kroku. Senzibilátory jsou látky, které absorbují záření ve větším rozsahu vlnových délek, než samotné FI a absorbovanou energii předávají FI [29]. Do obou vzorků se přidalo 0,5 hm.% senzibilátoru isopropylthioxanthon (dále ITX) a počítalo se s původní hmotností vzorků, před jejich prvním nanášením (úbytek vzorků byl zanedbatelný). Celkem byly nanášeny čtyři vrstvy SP10 a ozářeny dávkou $1000 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $2000 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Druhý způsob spočíval ve využití FI, který absorbuje záření ve větším rozsahu vlnových délek. Byly připraveny dva nové vzorky, a to směs E-L s FI SpeedCure 976 (SC 976) a směs E-Ř s FI SC 976. FI SpeedCure 976 je triarylsulfoniová sůl, která se po ozáření štěpí za vzniku HSbF_6 . Do vzorků bylo opět přidáno 2,5 hm.% FI, ale tentokrát se jednalo o 50% roztok v propylenkarbonátu, takže bylo naváženo dvojnásobné množství, než množství vypočítané (tab. 2):

Tab. 2: Navážky epoxidů a fotoinicátoru SC 976

Vzorek:	$m_{\text{ep.}} [\text{g}]$	$m_{50\% \text{ SC } 976} [\text{g}]$	$w_{\text{SC } 976} [\text{hm. \%}]$
Lnička	4,0213	0,2941	3,41
Řepka	4,0356	0,4845	5,36

Celkem byly naneseny čtyři vrstvy pomocí SP10 a ozářeny dávkou $1000 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $2000 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.

3.3.2. Příprava směsí s komerčními pojivy

Pro lepší přehlednost mezi vzorky budou vzorky označovány jako:

E-x:y ($m_x:m_y$),

kde E – epoxid, x – typ epoxidu (L – lničkový, Ř – řepkový), y – komerční pojivo, $m_x:m_y$ – hmotnostní poměr epoxidu a komerčního pojiva, která byla:

- DOX (také označován S221) – obsahuje dvě oxetanové skupiny schopné polymerace
- DVE 3 – obsahuje dvě vyniletherové skupiny schopné polymerace
- S21 – obsahuje dvě oxiranové skupiny schopné polymerace

Jako příklad můžeme tímto způsobem popsat vzorek č.2 z tab. 3 jako E-L:DOX (1:3).

Byla připravena řada osmi vzorků E-L a čtyř vzorků E-Ř s komerčními pojivy (tab. 3):

Tab. 3: Navážky na přípravu formulací epoxidů s komerčními pojivy

Vzorek	Epoxid	Kom. p.	m:m (E:kom. p.)	m_E [g]	$m_{\text{kom. p.}}$ [g]	$m_{\text{SC 938}}$ [g]	m_{ITX} [g]	m_{celk} [g]
1	E-L	DOX	1:1	1,9965	1,9400	0,0998	0,0239	4,0602
2	E-L	DOX	1:3	0,9675	2,9909	0,0953	0,0200	4,0737
3	E-L	DVE 3	1:1	1,9802	1,9492	0,0956	0,0205	4,0455
4	E-L	DVE 3	1:3	0,9828	2,9120	0,0945	0,0211	4,0104
5	E-L	S21	1:1	1,9104	1,9111	0,1287	0,0196	3,9698
6	E-L	S21	1:3	0,9863	2,9961	0,0954	0,0212	4,0990
7	E-L	DOX	3:1	2,9213	0,9760	0,1000	0,0193	4,0166
8	E-L	S21	3:1	2,9836	1,0003	0,0999	0,0222	4,1060
9	E-Ř	DOX	1:1	1,9129	2,0409	0,1002	0,0295	4,0835
10	E-Ř	S21	1:1	1,9591	1,9793	0,1067	0,0216	4,0667
11	E-Ř	DOX	3:1	6,0175	1,9858	0,2044	0,0404	8,2481
12	E-Ř	S21	3:1	2,9086	0,9706	0,0993	0,0201	3,9986

Ke směsím bylo přidáno 2,5 hm.% FI SC938 a 0,5 hm.% senzibilátoru ITX. Po navážení a rozpuštění vzorků byly od každého vzorku naneseny dvě vrstvy na kartonové desky pomocí SP10 a jedna vrstva byla ozářena dávkou $1000 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ a druhá dávkou $2000 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Celkem tedy bylo naneseno 24 kartonových desek.

Aby bylo možné zjistit, jak ovlivňují řepkový a lničkový epoxid vlastnosti vytvrzeného filmu, připravily se vzorky (standardy) S21 a DOX s 2,5 hm.% FI SC 938 a 0,5 hm.% senzibilátoru ITX. Navážky jsou uvedeny v tab. 4:

Tab. 4: Navážky na přípravu standardů S21 a DOX

ST	$m_{\text{kom. p. [g]}}$	$m_{\text{SC 938 [g]}}$	$m_{\text{ITX [g]}}$
S21	3,8417	0,0992	0,0205
DOX	3,8790	0,1001	0,0196

3.3.3. Nanášení ochranných vrstev na kovové desky

Dalším krokem bylo nanést vybrané vzorky (E-L:DOX (3:1), E-L:S21 (3:1), E-Ř:DOX (3:1) a 1 E-Ř:S21 (3:1)) na kovové desky a zjistit, zda se vrstvy vytvrdí. Od každého vzorku se pomocí SP10 nanasla vrstva na jednu kovovou desku a ozářila se dávkou 2000 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Použité kovové desky Q-panel byly od firmy Q-Lab Corporation.

Standardy S21 a DOX se každý nanasly na 3 kovové desky pomocí SP10 a vytvrzovaly se dávkou ozáření 3000 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Tyto vzorky však netvořily homogenní vrstvy, jelikož špatně smáčely povrch kovových desek a tvořily malé kapky, které se následně vytvrdily. Pro zlepšení homogenity vytvrzené vrstvy se tak ke vzorkům S21 a DOX přidalo 0,5 hm.% aditiva BYK–UV 3570, což je aditivum zvyšující smáčivost vzorku.

Dále byla připravena sada vzorků kovových desek pro mechanické zkoušky. Od každého vzorku bylo nanaseno 7 vrstev pomocí SP10 na kovové desky a vytvrzovaly se dávkou ozáření 3000 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. U všech vzorků se postupovalo stejným postupem a použité vzorky byly:

- Vzorek č.7 – E-L:DOX (3:1) (tab. 3)
- Vzorek č.8 – E-L:S21 (3:1) (tab. 3)
- Standard S21 (tab. 4)
- Standard DOX (tab. 4)

Výsledky mechanických zkoušek ovlivňuje mimo jiné tloušťka samostatné vrstvy, ale i tloušťka materiálu, na kterém je vrstva nanasena. Bylo proto provedeno měření tloušťek kovových desek, aby se zjistilo, jestli se od sebe vzájemně tloušťkou neliší a následně měření tloušťek samostatných vrstev. Měření bylo provedeno pomocí ručního mikrometru Mitutoyo IP54 s přesností $\pm 1 \mu\text{m}$. Při měření tloušťky kovových desek se náhodně

z balíčku vybralo pět desek a ty se změřily mikrometrem na pěti různých místech. Po měření bylo zjištěno, že průměrná tloušťka desky je $540 \pm 2 \mu\text{m}$.

Tloušťky samotných ochranných vrstev se měřily pro každou desku zvlášť a měření se provádělo na čtyřech různých místech vrstvy. Od změřené tloušťky se potom odečetla tloušťka samotné desky, která se změřila v rohu desky, kde nebyla ochranná vrstva. Hodnoty byly zapsány do tabulek, ale jelikož se měření provádělo u všech vzorků stejně, bude zde vložena jen jedna tabulka pro přehled (tab. 5):

Tab. 5: Tabulka pro měření tlouštěk ochranných vrstev pro vzorek č.7

Deska č.	Čistá deska [μm]	Tloušťka desky s filmem [μm]				Tloušťka čistého filmu [μm]			
		Bod 1	Bod 2	Bod 3	Bod 4	Tl. 1	Tl.2	Tl. 3	Tl 4
1	543	550	551	550	552	7	8	7	9
2	543	551	552	550	550	8	9	7	7
3	543	551	551	551	550	8	8	8	7
4	542	549	550	550	549	7	8	8	7
5	543	550	549	548	548	7	6	5	5
6	541	548	548	549	548	7	7	8	7
7	542	549	550	549	548	7	8	7	6

3.4. Mechanické zkoušky

Připravené ochranné vrstvy se vzorky číslo 7, 8, S21 a DOX byly předány na Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, kde byly provedeny mechanické zkoušky. Při měření se porovnávaly vlastnosti vrstev připravených ze směsi epoxidu s komerčními pojivy a vlastnosti vrstev čistých komerčních pojiv. Provedené mechanické zkoušky byly:

- Stanovení tvrdosti filmu kyvadlovým přístrojem – metoda spočívá ve stanovení kmitů (kyvů) kyvadla na standardní desce a desce se vzorkem a porovnáním naměřených hodnot.
- Stanovení odolnosti filmu vůči úderu závaží – metoda spočívá ve spuštění závaží o známé hmotnosti na desku a sledování výšky, kdy dojde k degradaci ochranného filmu.
- Stanovení odolnosti filmu vůči hloubení – metoda spočívá ve vtlačování ocelové kuličky o průměru 10 mm do povrchu desky a sledování hloubky, kdy začne docházet k degradaci ochranného filmu.

- Stanovení přilnavosti mřížkovou metodou – metoda spočívá v deformaci vrstvy horizontálním a vertikálním řezem pomocí řezacího stroje se šesti paralelními noži, které jsou od sebe vzdáleny 1 mm a následném hodnocení odolnosti vrstvy podle klasifikační škály.

První provedené mechanické zkoušky byly spíše testovací a až podle výsledků z prvních mechanických zkoušek se rozšířila sada vzorků.

Během prvních mechanických zkoušek došlo u vzorků obsahujících komerční pojivo DOX ke zgelovatění ve vialkách, ve kterých byly uchovány. Jednalo se o vzorky číslo 1, 7, 9 a standard DOX. Tyto vzorky proto byly připraveny znovu, a to stejným postupem, jako minule. Pro další mechanické zkoušky byly použity vzorky:

- Vzorek č.1 (nový) – E-L:DOX (1:1)
- Vzorek č.5 – E-L:S21 (1:1)
- Vzorek č.7 (nový) – E-L:DOX (3:1)
- Vzorek č.8 (nový) – E-L:S21 (3:1)
- Vzorek č.9 (nový) – E-Ř:DOX (1:1)
- Vzorek č.10 – E-Ř:S21 (1:1)
- Vzorek S21
- Vzorek DOX (nový)

Od každého ze vzorků se nanesly pomocí SP10 vrstvy na kovové a skleněné desky (tab. 6) a následně se všechny vzorky vytvrdily dávkou ozáření $3000 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Skleněné desky se použily pro stanovení tvrdosti kyvadlovým přístrojem, jelikož je na ně přístroj kalibrován a měření je přesnější.

Tab. 6: Množství kovových a skleněných desek pro konkrétní vzorky

VZ/ST	1	5	7	8	9	10	S21	DOX
Kov. d.	7	7	3	3	7	7	0	0
Skl. d.	1	1	1	1	1	1	3	3

U všech vzorků na kovových deskách se po vytvrzení změřila tloušťka vrstev stejným postupem, jako v předchozím případě. Všechny desky se vzorky byly opět odevzdány na Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek k mechanickým zkouškám.

4. Výsledky a diskuse

Výtěžek transesterifikace lničkového oleje byl 375,9 g z 420 g oleje.

Výtěžky z epoxidace LME a ŘME byly:

- Lničkový epoxid: 185,34 g (100,5 % hmotnosti vůči výchozímu LME)
- Řepkový epoxid: 259,11 g (103,5 % hmotnosti vůči výchozímu ŘME)

U epoxidů byl stanoven epoxidový ekvivalent (EE), dynamická viskozita (η) a povrchové napětí (σ) (tab. 7):

Tab. 7: Epoxidový ekvivalent, dynamická viskozita a povrchové napětí vzorků epoxidů

Epoxid	EE [mol/kg]	η [mPa·s]	σ [N/m]
Lničkový	3,77	19,3	33,8
Řepkový	3,25	18,4	34,0

Epoxidový ekvivalent u vzorku E-L byl vyšší, než u vzorku E-Ř, což je zapříčiněno především vyšším obsahem dvojných vazeb u lničkového oleje.

Povrchové napětí obou vzorků při laboratorní teplotě je téměř stejné a při porovnání s vodou při laboratorní teplotě (73 mN/m při 20 °C) je přibližně dvakrát menší. Povrchové napětí kapalin ovlivňuje smáčení/adhezi kapalin na povrchu pevné látky. O smáčení pevné látky kapalinou rozhoduje dále i velikost volné povrchové energie pevného materiálu a jeho hodnota vůči povrchovému napětí kapaliny. Jeli volná povrchová energie pevného materiálu vyšší než povrchové napětí kapaliny, kapalina smáčí povrch pevného materiálu.

Při nanášení ochranných hmot na povrchy materiálů se využívají hmoty, které se obvykle viskozitou pohybují v hodnotách 100 mPa·s až 10 Pa·s. Viskozity obou vzorků se však při teplotě 22 °C pohybují okolo 18–19 mPa·s, což se může jevit jako problém při přípravě silnějších vrstev.

Čisté lničkové a řepkové formulace

Po přípravě vzorků E-L a E-Ř s fotoiniciátorem SC 938 se nanasly vrstvy různými spirálami a vytvrzovaly se různými dávkami ozáření, avšak ani jedna z vrstev se dostatečně nevytvrdila. Na povrchu kartonových desek zůstával lepivý film, který se choval jako gel. Vzorky se proto upravily, a to přidávkem senzibilátoru ITX, což ale také

nevedlo k vytvrzení ani jedné z vrstev. Jako poslední možnost vytvrzení byly připraveny dva nové vzorky, a to vzorky E-L a E-Ř se reaktivnějším fotoiniciátorem SC 976, které se ale po nanesení také nevytvrdily.

Vzorky samostatných epoxidů z LME a ŘME se zcela nevytvrdily z důvodu nižší reaktivity alifatických epoxidů. Komerčně dostupné a více využívané jsou cykloalifatické epoxidy (například S21), které se vyznačují vyšší reaktivitou epoxidových skupin. Samostatné lničkové a řepkové epoxidové formulace jsou tak pro povrchovou ochranu materiálů nevyužitelné.

Formulace s komerčními pojivy

Nejprve se připravily pouze vzorky s E-L, jelikož E-Ř má nižší epoxidový ekvivalent, takže je teoreticky pravděpodobnější, že se bude vytvrzovat hůře. Připravené vzorky E-L s FI SC 938 a komerčními pojivy DOX a S21 v poměru 1:3 a 1:1 se po nanesení na kartonové desky téměř ihned vytvrdily. Vzorky E-L s pojivem DVE 3 zanechávaly i po jednom týdnu lepivý film, proto se dále s komerčním pojivem DVE 3 npracovalo. Díky takřka okamžitému vytvrzení vrstev vzorků s pojivy DOX a S21 po ozáření se uvážilo, že by mohlo dojít k vytvrzení i vrstev v poměru 3:1 a zároveň i k vytvrzení E-Ř s těmito komerčními pojivy.

V tab. 8 je uvedeno, jaké konkrétní vzorky se po ozáření vytvrdily:

Tab. 8: Vytvrzení formulací vzorků E-L a E-Ř s komerčními pojivy v různých poměrech

Vzorek	Epoxid	Kom. p.	Poměr	Vytvrzení
1	Lni	DOX	1:1	Ano
2	Lni	DOX	1:3	Ano
3	Lni	DVE 3	1:1	Ano
4	Lni	DVE 3	1:3	Ano
5	Lni	S21	1:1	Ne
6	Lni	S21	1:3	Ne
7	Lni	DOX	3:1	Ano
8	Lni	S21	3:1	Ano
9	Řep	DOX	1:1	Ano
10	Řep	S21	1:1	Ano
11	Řep	DOX	3:1	Ano
12	Řep	S21	3:1	Ano

Vzorky E-L s pojivy DOX a S21 v poměru 3:1 se po ozáření vytvrdily pouze částečně, ale asi po 3 hodinách se vrstvy zcela vytvrdily (byl získán nelepivý a hladký povrch).

Vzorky E-Ř s pojivy DOX a S21 v poměru 1:1 se vytvrdily ihned po ozáření a v poměru 3:1 přibližně až po 4 hodinách.

Pro porovnání vlastností vrstev byly připraveny standardy DOX a S21 s FI SC 938, které se po ozáření vytvrdily, ale vzniklá vrstva nebyla homogenní. Během ozařování došlo k seskupení vrstvy do malých kapek, které se pak vytvrdily, a proto se ke standardům přidalo aditivum BYK-UV 3570 pro zlepšení smáčivosti (kapitola 3.3.3). Vytvrzené vrstvy standardů s aditivem byly homogenní.

Mechanické zkoušky

Před mechanickými zkouškami bylo provedeno měření tloušťek samotných kovových desek (Q-panelů), aby se zjistilo, zda se neliší tloušťkou jedna od druhé. Tloušťky desek se pohybovaly okolo $540 \pm 2 \mu\text{m}$ a vzhledem k přesnosti mikrometru, která byla $\pm 1 \mu\text{m}$ je možné říct, že se od sebe desky tloušťkami liší zanedbatelně.

Pro první mechanické zkoušky byly připraveny vytvrzené vrstvy vzorků E-L:DOX (3:1), E-L:S21 (3:1), DOX a S21 a provedlo se u nich měření tloušťek. Naměřené tloušťky vrstev se pro vzorky pohybovaly v hodnotách [μm]:

- E-L:DOX (3:1) – $7,25 \pm 0,65$
- E-L:S21 (3:1) – $7,95 \pm 0,90$
- St. S21 – $7,00 \pm 0,79$
- St. DOX – $7,25 \pm 0,48$

První mechanická zkouška, která byla provedena bylo stanovení tvrdosti filmu kyvadlovým přístrojem. Měření však nebylo možné v tomto případě dokončit, jelikož byly vrstvy nanesené na malých kovových deskách a při měření se kyvadlo začalo pohybovat po povrchu desky, což zapříčinilo, že přístroj předčasně ukončil měření, jelikož senzor sledující pohyb kyvadla přestal zaznamenávat jeho pohyb.

Dále bylo provedeno stanovení odolnosti filmu vůči úderu závaží, které se provádělo s 1 kg závažím podle normy ČSN EN ISO 6272–1, 673088 [38] (tab. 9):

Tab. 9: Výsledky stanovení odolnosti filmu vůči úderu závaží při prvních mechanických zkouškách

VZ/ST	h_U [cm]			
E-L:DOX (3:1)	>100 pro všechna měření			
E-L:S21 (3:1)	>100 pro všechna měření			
DOX	>100 pro všechna měření			
S21	14	15	14	14

Kde h_U je výška, při které začalo docházet k poškození filmu (čím vyšší h_U , tím vyšší odolnost).

U výsledků se očekávalo, že standard S21 bude mít nižší odolnost, a proto bude výška pádu h_U nižší, jelikož jako samostatné pojivo tvoří velmi tvrdé vrstvy, které jsou náchylné na mechanické poškození a tomu také výsledky odpovídaly. Oba vzorky obsahující E-L vykazovaly vysokou odolnost vůči úderu, jelikož odolávaly pádu závaží z výšky více než 100 cm, což znamená, že tvoří pružné a měkké ochranné vrstvy.

Pro stanovení přilnavosti vzorků se podle normy ČSN EN ISO 2409, 673085 [39] používá klasifikační škála (tab. 10):

Tab. 10: Klasifikační škála poškození filmu pro stanovení přilnavosti filmu [39]

Stupeň poškození	Popis poškození
0	Řezy jsou hladké a nedochází k odlupování nátěru.
1	Dochází k mírnému odlupování v místech, kde se řezy kříží. Poškození nátěru je 5 %.
2	Dochází k mírnému odlupování, kde se řezy kříží nebo podél řezů. Poškození je 5–15 %.
3	Nátěr je úplně nebo částečně odloupen z podkladu v místě křížení či podél řezů. Poškození je 15–35 %.
4	Nátěrový film je znatelně poškozen v místě mřížky. Poškození je 35–65%
5	Poškození je větší než u stupně 4.

Podle této klasifikační škály pak byl stanoven stupeň přilnavosti vzorků (tab. 11):

Tab. 11: Výsledky stanovení přilnavosti filmu s použitím klasifikační škály

VZ/ST	[stupeň poškození]
E-L:DOX (3:1)	0
E-L:S21 (3:1)	1
DOX	0
S21	0

U vzorků E-L:DOX (3:1) a standardů DOX a S21 byl stanoven stupeň poškození 0 a u vzorku E-L:S21 (3:1) byl stupeň poškození 1, což znamená, že u vzorků i standardů po provedení stanovení došlo k poškození filmu maximálně do 5 % a film se neodlupoval. Epoxidová pojiva se obecně vyznačují velmi dobrou přilnavostí, což bylo dokázáno tímto stanovením.

Poslední metodou, která byla provedena bylo stanovení odolnosti filmu vůči hloubení podle normy ČSN EN ISO 1520, 673081 [40] (tab. 12):

Tab. 12: Výsledky stanovení odolnosti filmu vůči hloubení

VZ/ST	h_H [mm]			
E-L:DOX (3:1)	7,83	7,83	7,82	7,82
E-L:S21 (3:1)	>10			
DOX	>10			
S21	0,92	0,95	0,93	0,96

Kde h_H je hloubka vtlačení kuličky, kdy začalo docházet k poškození filmu (čím vyšší h_H , tím vyšší odolnost).

Při tomto stanovení se obdobně jako u stanovení odolnosti vůči úderu očekávalo, že standard S21 díky své vysoké tvrdosti bude dosahovat nižších hodnot hloubky vtlačení h_H než standard DOX. Tomu tak skutečně je, avšak chování vzorků s komerčními pojivy bylo opačné, než jaké bylo očekávané. Očekávalo se, že E-L u obou vzorků způsobí zvýšení odolnosti vůči hloubení, ale u vzorku E-L:DOX (3:1) nastal opak, kdy odolnost vůči hloubení oproti standardu klesla. Jelikož je chování nestandardní, bylo potřeba stanovení opakovat.

Vzhledem k výsledkům měření bylo rozhodnuto o zopakování některých zkoušek a o provedení zkoušek se vzorky E-Ř. K tomu byla připravená nová sada vzorků a během jejich nanášení bylo zjištěno, že všechny vzorky, které obsahovaly komerční pojivo DOX se i v zatmavených vialkách obalených v hliníkové fólii a uložených ve skřínce zgelovatěly nebo dokonce zcela ztvrdly, takže pojivo DOX má nízkou stabilitu. Pro druhé mechanické zkoušky byly připraveny některé vzorky znovu a po vytvrzení byly opět změřeny tloušťky vrstev [μm]:

- E-L:DOX (3:1) – $7,44 \pm 0,47$
- E-L:S21 (3:1) – $6,44 \pm 0,59$
- E-L:DOX (1:1) – $7,29 \pm 0,52$
- E-L:S21 (1:1) – $7,38 \pm 0,39$

- E-Ř:DOX (1:1) – $6,90 \pm 0,70$
- E-Ř:DOX (1:1) – $7,14 \pm 0,59$

Od každého ze vzorků byla nanášena jedna vrstva na skleněnou desku, a to i od standardů DOX a S21. U vrstev na skleněných deskách nebylo možné změřit jejich tloušťku, jelikož rozsah ručního mikrometru nebyl dostatečný, ale dá se předpokládat, že se tloušťky pohybovaly také kolem 7 μm .

První stanovení, které se opakovalo, bylo stanovení tvrdosti kyvadlovým přístrojem a k tomuto měření byly využity standardy (tab. 13) a vybrané vzorky nanášené na skleněných deskách (tab. 14), na které je přístroj kalibrován. Stanovení bylo provedeno podle normy ČSN EN ISO 1522, 673076 [41]:

Tab. 13: Stanovení tvrdosti filmů pro standardy DOX a S21 kyvadlovým přístrojem

Standard	Měření 1	Měření 2	Prům.	Tvrdost oproti skl. desce v %
Čistá sk. deska	422	414	418	100
DOX	324	362	343	82,1
S21	364	390	377	90,2

Tab. 14: Stanovení tvrdosti filmů pro vzorky kyvadlovým přístrojem

Vzorek	Měření 1	Měření 2	Měření 3	Prům.	Tvrdost oproti skl. desce v %
Čistá sk. deska	254	213	233	233	100
E-L:DOX (1:1)	60	49	72	60	25,9
E-L:S21 (1:1)	132	172	180	161	69,1
E-Ř:DOX (1:1)	49	55	47	50	21,6
E-Ř:S21 (1:1)	49	89	120	86	36,9

Jelikož byly pro standardy použity jinak tlusté skleněné desky než pro samotné vzorky, vypočítala se procentuální tvrdost oproti čistým skleněným deskám o stejné tloušťce. Jak je z výsledků měření patrné, vzorky obsahující pojivo S21 tvoří tvrdší vrstvy než vzorky obsahující pojivo DOX. Nejtvrdší vrstvy tvořil vzorek E-L:S21 (1:1), který měl relativní tvrdost 69,1 % vůči čisté skleněné desce. Rozdíl tvrdosti, vztažené ke standardu S21, vzorku E-L:S21 (1:1) byl 21,1 %. Nejmenší tvrdost pak vykazoval vzorek E-Ř:DOX (1:1), jehož relativní tvrdost byla 21,6 % vůči skleněné desce a zároveň největší pokles tvrdosti oproti standardu DOX, který činil 60,5 %.

Druhé stanovení, které bylo provedeno při druhých mechanických zkouškách bylo stanovení odolnosti filmu vůči úderu závaží pro vybrané vzorky (E-L:DOX (1:1), E-L:S21 (1:1), E-Ř:DOX (1:1) a E-Ř:S21 (1:1)). U všech vzorků byla výška nad 1 m, takže všechny vzorky tvoří pružný film.

Posledním stanovením bylo stanovení odolnosti filmu vůči hloubení (tab. 15):

Tab. 15: Stanovení odolnosti filmů vůči hloubení při druhých mechanických zkouškách

Vzorek	h_H [mm]
E-L:DOX (3:1)	8,86
E-L:S21 (3:1)	>10
E-L:DOX (1:1)	7,58
E-L:S21 (1:1)	>10
E-Ř:DOX (1:1)	7,88
E-Ř:S21 (1:1)	>10

Pokud porovnáme výsledky druhých mechanických zkoušek se standardy (tab. 12), můžeme si všimnout, že u vzorku E-L:DOX (3:1) opět dochází k poklesu hloubky vtlačení h_H a tím ke snížení odolnosti vzorku, ale tentokrát i u vzorku E-L:DOX v poměru 1:1, a i u vzorku obsahující E-Ř. Proč tyto vzorky vykazují opačné chování, než jaké bylo očekávané chování už je nad rámec této bakalářské práce. U vzorků s komerčním pojivem S21 došlo ke zvýšení odolnosti.

5. Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo využít epoxidovaných esterů dvou rostlinných olejů (lničkového a řepkového), připravených transesterifikací, pro přípravu ochranných vrstev a stanovit jejich mechanické vlastnosti. V teoretické části byly popsány základní vlastnosti olejů a jejich využití pro chemický a petrochemický průmysl, jako alternativní a obnovitelný zdroj látek, které se dnes nejčastěji získávají z ropy. Dále byly v teoretické části popsány základy povrchové ochrany, především pak povrchová ochrana pomocí nátěrových hmot a základy polymerace, především pak kationtové, která se při této práci využívala. V experimentální části byly popsány jednotlivé experimenty, a to od transesterifikace olejů, epoxidace ME obou olejů, příprava UV zářením vytvrditelných formulací pro povrchovou ochranu, nanášení ochranných vrstev a mechanické zkoušky provedené u vybraných formulací.

Po transesterifikaci a epoxidaci byly získány epoxidy dvou vybraných olejů, ze kterých byly připravovány formulace pro povrchovou ochranu materiálů. Nejprve byly připraveny formulace čistých epoxidů, které se po nanesení na povrch materiálu nevytvrdily, proto se přistoupilo k možnosti využít směsi epoxidů s komerčními pojivy. K přípravě směsí byly využity tři druhy komerčních pojiv (DOX, S21 a DVE 3). U směsi s pojivem DVE 3 nedošlo k dostatečnému vytvrzení vzorků, proto se od jeho dalšího používání ustoupilo, ale u směsi s komerčními pojivy DOX a S21 došlo k vytvrzení vzorků a získání hladkého, homogenního a nelepivého povrchu. Vybrané směsi epoxidů s pojivy DOX a S21 v různých poměrech pak byly nanášeny na kovové desky (Q-panely) a po vytvrzení na nich byly provedeny vybrané mechanické zkoušky. Pro porovnání výsledků mechanických zkoušek se připravily standardy DOX a S21, které byly také nanášeny na kovové desky a vytvrzeny stejným způsobem, jako samotné vzorky. Mechanické zkoušky pak dokázaly, že u směsi epoxidů s komerčními pojivy došlo především ke zvýšení pružnosti a snížení tvrdosti vytvrzených filmů.

Z výsledků experimentů je možné říct, že jako samostatná pojiva nejsou epoxidy z lničkového ani řepkového oleje využitelná díky jejich nižší reaktivitě (nebylo dosaženo zcela vytvrzených filmů). Jejich možné využití by však mohlo být jako aditivum do formulací, především pak pro snížení jejich viskozity a jako částečná náhrada reaktivnějších pojiv získávaných z ropy, čehož by se dalo využít například v přípravě tiskových barev.

Reference

- [1] Martina Oštádalová, a Jana Pokorná. Hygiena a technologie brambor, škrobu, luštěnin, olejnatých semen a tuků. Brno: Veterinární a farmaceutická univerzita Brno, 2014.
- [2] Milada Teplá. Biochemie: Reakce glycerolu s mastnými kyselinami za vzniku triacylglycerolu (esterifikace). Wwww.studiumbiochemie.cz [online]. Dostupné z: http://www.studiumbiochemie.cz/prirodni_latky_lipidy.html
- [3] Wikipedia contributors. (2023, April 8). Glycerol. In Wikipedia, The Free Encyclopedia. Retrieved from <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Glycerol&oldid=1148753433>
- [4] Alexandra Tauferová. Technologie a hygiena potravin rostlinného původu I., II. Brno: Veterinární a farmaceutická univerzita Brno, 2014.
- [5] Příspěvatelé WikiSkript, Mastné kyseliny [online], https://www.wikiskripta.eu/index.php?title=Mastn%C3%A9_kyseliny&oldid=391854
- [6] Zuzana Grofová. Mastné kyseliny. Med. Pro Praxi [online]. 2010, 7(10), 388-390. Dostupné z: www.medicinapropraxi.cz
- [7] Dana Jelínková. Mastné kyseliny v různých druzích potravin. Zlín, 2011. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [8] Lipidy. In: E-chembook.eu [online]. s. 9-19. Dostupné z: <http://e-chembook.eu/cz/biochemie/Lipidy.pdf>
- [9] Evangelos Giakoumis. Analysis of 22 vegetable oils' physico-chemical properties and fatty acid composition on a statistical basis, and correlation with the degree of unsaturation. Renewable Energy.
- [10] Katalog plodin. Wwww.agrobiologie.cz [online]. Dostupné z: http://krv.agrobiologie.cz/atlas/katalog/plodiny/list/?skupina_id=103
- [11] Mariana, Ionescu, Nicoleta Ungureanu, Sorin-Stefan Biris, Gheorghe Voicu a Mirela Dincă. Actual methods for obtaining vegetable oil from oilseeds.
- [12] Olej nad zlato. Wwww.olejnadzlato.cz [online]. Dostupné z: https://www.olejnadzlato.cz/?page_id=581
- [13] Pavel Čičmanec, Martin Hájek, Helena Drobná a Karel Frolich. Fyzikální chemie pro bakalářské studium. Pardubice, 2019
- [14] Příspěvatelé WikiSkript, Amfipatický charakter molekul [online], https://www.wikiskripta.eu/index.php?title=Amfipatick%C3%BD_charakter_molekul&oldid=455384
- [15] Miroslav Douda. Epoxidace esterů a jejich využití pro další aplikace. Pardubice, 2022. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [16] Anna Straková. Epoxidace olejů a produktů vzniklých z olejů - vyšších mastných kyselin a jejich esterů. Pardubice, 2021. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [17] Martina Petržílková. Vliv typu alkoholu na množství ztrát při transesterifikaci. Pardubice, 2017. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.

- [18] Viktorie Weiss, Jaroslava Svobodová. Biopaliva - jejich výhody a nevýhody [prezentace online]. Ústí nad Labem, 2015. Dostupné z: <https://slideplayer.cz/slide/5656986/>
- [19] Emma Jiroušková. Epoxidace esterů nenasycených mastných kyselin. Pardubice, 2022. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [20] Životní cyklus biopaliv. Www.depositphotos.com [online]. Dostupné z: <https://cz.depositphotos.com/435100448/stock-illustration-biofuel-life-cycle-diagram-as.html>
- [21] Vojtěch Apeltauer. Možnosti epoxidace esterů připravených z rostlinných olejů. Pardubice, 2021.. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [22] Romana Zálesáková. Polymery na bázi epoxidizovaných olejů. Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů, Brno, 2016.
- [23] Koroze. Zengrovka [online]. Ostrava. Dostupné z: https://www.spszengrova.cz/wp-content/uploads/2020/04/ZAV1-Povrchove_upravy.pdf
- [24] Jaroslav Jarušek, Petr Kalenda a Jaromír Šňupárek. Chemie filmotvorných látek. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1998.
- [25] Jaroslav Jarušek. Technologie nátěrových hmot. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1987.
- [26] Andrea Kalendová a Petr Kalenda. Technologie nátěrových hmot I.: pojiva, rozpouštědla a aditiva pro výrobu nátěrových hmot. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2004.
- [27] Jirásek, J., Sivek, M., Lázníčka, P.: Ložiska nerostů. Ostrava: Anagram, 2017.
- [28] Miroslav Trojan, Miroslav. Technologie anorganických pigmentů. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. Učební texty vysokých škol.
- [29] Wikipedie: Otevřená encyklopedie: Pigment [online]. Dostupný z WWW: <https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Pigment&oldid=22780225>
- [30] Wikipedia contributors. Rheology. In Wikipedia, The Free Encyclopedia. Retrieved from <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Rheology&oldid=1149634432>
- [31] Elektrolýza. Webchemie [online]. Brno [cit. 2023-04-26]. Dostupné z: <https://www.webchemie.cz/zajimavosti/elektrolyza>
- [32] Wikipedia contributors. (2023, April 23). Electroplating. In Wikipedia, The Free Encyclopedia. Retrieved 15:47, April 26, 2023, from <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Electroplating&oldid=1151361356>
- [33] Jaromír Šňupárek. Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů. Vydání čtvrté, upravené a doplněné. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2022.
- [34] Kateřina Vlčková. Vliv iodoniových fotoiniciátorů na vytvrzování kationtově polymerujících pojiv pomocí UV LED. Pardubice, 2019. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [35] Kateřina Vlčková. Kationtová polymerace epoxidů indukovaná UV LED. Pardubice, 2017. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.

- [36] Martin Hájek, David Kocián, Miroslav Douda, Statistical evaluation of the epoxidation of esters from vegetable oils and optimization of reaction conditions, Renewable Energy, 2023.
- [37] Miniterm UV. Aeroterm. Dostupné z: <https://www.aeroterm.cz/miniterm-uv/produkt/47/26/>
- [38] ČSN EN ISO 6272-1 (673088) Nátěrové hmoty - Zkoušky rychlou deformací (odolnost proti úderu).
- [39] ČSN EN ISO 2409 (673085) Nátěrové hmoty - Mřížková zkouška.
- [40] ČSN EN ISO 1520 (673081) Nátěrové hmoty - Zkouška hloubením.
- [41] ČSN EN ISO 1522 (673076) Nátěrové hmoty - Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla.