

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2024

Jan Všečka

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Vliv nenasycené dikarboxylové kyseliny na vlastnosti polyesterových pryskyřic  
Diplomová práce

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2023/2024

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Všečka**  
Osobní číslo: **C22307**  
Studijní program: **N0531A130054 Technologie výroby a zpracování polymerů**  
Téma práce: **Vliv nenasycené dikarboxylové kyseliny na vlastnosti polyesterových pryskyřic**  
Téma práce anglicky: **Effect of unsaturated dicarboxylic acid on properties of polyester resins**  
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

## Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši o nenasycených polyesterových pryskyřicích. Zaměřte se na pryskyřice dostupné z udržitelných přírodních zdrojů.
2. Glykolózou polyethylentereftalátu připravte surovinu pro přípravu polyesterů.
3. Připravte polyesterové pryskyřice s různými nenasycenými dikarboxylovými kyselinami.
4. Pomocí dostupných experimentálních metod stanovte vlastnosti vytvrzených pryskyřic.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jan Honzíček, Ph.D.**  
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání diplomové práce: **22. prosince 2023**  
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

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

L.S.

**doc. Ing. David Veselý, Ph.D. v.r.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 22. února 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem vliv nenasyčené dikarboxylové kyseliny na vlastnosti polyesterových pryskyřic jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 10.5. 2024

Jan Všetečka

## **PODĚKOVÁNÍ**

Velmi rád bych poděkoval doc. Ing. Janu Honzíčkovi, Ph.D. za pomoc a trpělivost při zpracování diplomové práce. Dále bych také rád poděkoval Ing. Davidu Rubešovi za pomoc s experimentální částí diplomové práce, a také prof. Ing. Štěpánu Podzimekovi, CSc. za změřeni poskytnutých vzorků gelovou permeační chromatografií. naposled bych poděkoval rodině za podporu mého zájmu o studium chemie.

## **ANOTACE**

V rámci diplomové práce byl syntetizován glykolyzát PET z PET lahví a diethylenglykolu. Syntetizovaný glykolyzát PET byl dále použit k přípravě tří nenasycených polyesterových pryskyřic. K syntéze nenasycených polyesterových pryskyřic byly použity tři různé nenasycené dikarboxylové kyseliny, a to maleinanhydrid, kyselina fumarová a kyselina itakonová. Struktura připravených pryskyřic byla studována NMR spektroskopií a molekulové hmotnosti byly stanoveny gelovou permeační chromatografií. Z připravených pryskyřic byly odlity a vytvrzeny zkušební tělíska, která byla podrobena dynamické mechanické analýze, zkouškám v tahu, ohybu a tlaku a zkoušce rázové houževnatosti

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Nenasycená polyesterová pryskyřice, nenasycená dikarboxylová kyselina,

## **TITLE**

Effect of unsaturated dicarboxylic acid on properties of polyester resins

## **ANNOTATION**

In this thesis, glycolysed PET was synthesized from PET bottles and diethylene glycol. The synthesized PET glycolysate was then used to prepare three unsaturated polyester resins. Three different unsaturated dicarboxylic acids, namely maleic anhydride, fumaric acid and itaconic acid, were used to synthesize unsaturated polyester resins. Structure of prepared resins was studied by NMR spectroscopy and molecular weights were determined by size exclusion chromatography. From prepared resins, test specimens were cured, which were subjected to dynamic mechanical analysis, tensile, bending and compression tests and impact strength test.

## **KEYWORDS**

Unsaturated polyester resin, unsaturated dicarboxylic acid,

# OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK .....	10
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK .....	11
ÚVOD .....	12
1 TEORETICKÁ ČÁST .....	13
1.1 Výchozí suroviny .....	13
1.1.1 Nenasycené dikarboxylové kyseliny.....	13
1.1.2 Nasycené dikarboxylové kyseliny.....	14
1.1.3 Dioly .....	15
1.1.4 Glykolyzovaný polyethyltereftalát .....	16
1.1.5 Reaktivní rozpouštědla .....	17
1.1.6 Aditiva .....	19
1.2 Syntéza nenasycených polyesterových pryskyřic .....	19
1.2.1 Polykondenzace .....	19
1.2.2 Molekulová hmotnost.....	21
1.2.3 Izomerizace .....	21
1.2.4 Ordeltova reakce.....	22
1.2.5 Další vedlejší reakce .....	24
1.3 Vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic .....	24
1.3.1 Katalyzátory vytvrzování.....	26
1.4 Vlastnosti a využití nenasycených polyesterových pryskyřic .....	27
1.4.1 Mechanické vlastnosti nenasycených polyesterových pryskyřic .....	27
1.4.2 Termomechanické vlastnosti nenasycených polyesterových pryskyřic.....	28
1.4.3 Dielektrické vlastnosti nenasycených polyesterových pryskyřic .....	28
1.4.4 Chemické vlastnosti nenasycených polyesterových pryskyřic.....	28
1.4.5 Hořlavost nenasycených polyesterových pryskyřic .....	29
1.4.6 Povětrnostní odolnost nenasycených polyesterových pryskyřic .....	30
1.4.7 Využití nenasycených polyesterových pryskyřic .....	30
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	31
2.1 Použité chemikálie a přístroje.....	31
2.1.1 Chemikálie .....	31
2.1.2 NMR spektroskopie.....	32
2.1.3 Stanovení čísla kyselosti.....	32
2.2 Glykolýza PET .....	32
2.3 Syntéza nenasycených polyesterových pryskyřic .....	33
2.3.1 Syntéza UPET-MA.....	33
2.3.2 Syntéza UPET-FA .....	34
2.3.3 Syntéza UPET-IA .....	35
2.4 Vytvrzování UP .....	36
2.5 Zkoušky mechanických vlastností UPET .....	37



2.5.1 Zkouška pevnosti v tahu .....	37
2.5.2 Zkouška pevnosti v ohybu .....	37
2.5.3 Zkouška pevnosti v tlaku .....	37
2.5.4 Rázová houževnatost Charpy .....	38
2.5.5 Dynamická mechanická analýza .....	38
3 DISKUZE .....	39
3.1 Syntéza glykolyzátu PET a nenasycených polyesterových pryskyřic UPET .....	39
3.2 Syntéza UPET .....	39
3.3 Vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic UPET .....	43
3.4 Mechanické vlastnosti .....	44
3.4.1 Dynamická mechanická analýza .....	44
3.4.2 Zkoušky mechanických vlastností .....	47
3.4.3 Rázová houževnatost .....	50
ZÁVĚR .....	51
POUŽITÁ LITERATURA .....	52

## SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1: Nenasycené dikarboxylové kyseliny .....	14
Obrázek 2: Nasycené dikarboxylové kyseliny .....	15
Obrázek 3: Glykoly .....	16
Obrázek 4: Speciální dioly .....	16
Obrázek 5: Reaktivní rozpouštědla odvozená od styrenu .....	18
Obrázek 6: Reaktivní rozpouštědla na bázi esterů .....	18
Obrázek 7: Struktura vytvrzené pryskyřice .....	25
Obrázek 8: <sup>1</sup> H NMR spektrum UPET-MA .....	41
Obrázek 9: <sup>1</sup> H NMR spektrum UPET-FA .....	42
Obrázek 10: <sup>1</sup> H NMR spektrum UPET-IA .....	43
Obrázek 11: Itakonát a mesakonát .....	43
Obrázek 12: Methylethylketonperoxid .....	44
Schéma 1 - Rozklad PET ethylenglykolem .....	17
Schéma 2 - Aktivace hydrochinonu .....	19
Schéma 3 - Polykondenzace .....	20
Schéma 4 - Izomerizace maleinanhydridu .....	22
Schéma 5 - Izomerizace kyseliny itakonové .....	22
Schéma 6 - Ordeltova reakce – maleináty a fumaráty .....	23
Schéma 7 - Ordeltova reakce – itakonáty .....	23
Schéma 8 - Fungování katalytického systému kobalt-hydroperoxid .....	26
Schéma 9 - Glykolýza PET .....	32
Schéma 10 - Syntéza UPET-MA .....	34
Schéma 11 - Syntéza UPET-FA .....	35
Schéma 12 - Syntéza UPET-IA .....	36
Tabulka 1: Zkratky pro syntetizované pryskyřice .....	31
Tabulka 2: Seznam použitých chemikálií .....	31
Tabulka 3: Navážky chemikálií pro vytvrzování UPET .....	36
Tabulka 4: Syntetizované pryskyřice UPET .....	40
Tabulka 5: Výsledky zkoušek mechanických vlastností .....	47
Graf 1 - Závislost elastického modulu pružnosti E' v závislosti na teplotě .....	45
Graf 2 - Ztrátový faktor tan δ jako funkce teploty .....	45
Graf 3 - Tahová zkouška .....	47
Graf 4 - Ohybová zkouška .....	48
Graf 5 - Tlaková zkouška .....	49

## **SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK**

BMC – bulk moulding compound

DMA – dynamická mechanická analýza

MEKP – methylethylketonperoxid

$M_n$  – číselně střední molekulová hmotnost

$M_w$  – hmotnostně střední molekulová hmotnost

NMR spektroskopie – nukleární magnetická rezonanční spektroskopie

PET – polyethyltereftalát

SEC – size exclusion chromatography, v češtině gelová permeační chromatografie

SMC – sheet moulding compound

## ÚVOD

Nenasycené polyesterové pryskyřice jsou jedním ze základních typů reaktoplastů. Jsou vysoce univerzální a mohou být vyrobeny tak, aby dosahovaly požadovaných vlastností. Jelikož nenasycené polyesterové pryskyřice mohou být vyráběny na míru určité aplikaci, tak mají široké spektrum využití jako například potrubí, nádrže a dále pryskyřice nachází využití v leteckém, automobilovém a lodním průmyslu.<sup>1-5</sup>

Polykondenzací diolů s nasycenými a nenasycenými dikarboxylovými kyselinami vznikají nenasycené polyestery a rozpuštěním vzniklého polyesteru v reaktivním rozpouštědle vzniká nenasycená polyesterová pryskyřice. Nicméně všechny monomery používané pro výrobu nenasycených polyesterových pryskyřic jsou na bázi ropy. V současnosti je nejen v polymerní chemii snaha nahradit suroviny na bázi ropy surovinami z obnovitelných zdrojů. Náhrada všech výchozích surovin pro výrobu nenasycených polyesterových pryskyřic je náročný proces, ovšem už byly připraveny pryskyřice pouze z biotechnologicky dostupných surovin. Jednou ze surovin používaných k syntéze nenasycených polyesterových pryskyřic je maleinanhydrid. Maleinanhydrid dodává do struktury polyesteru dvojnou vazbu, které se mohou účastnit síťovací reakce. Ovšem je produkován oxidací některých uhlovodíků, které jsou získávány z ropy.<sup>1-3,5</sup>

Jako náhrada maleinanhydridu v nenasycených polyesterových pryskyřicích by mohla být použita kyselina itakonová.<sup>4</sup> Kyselina itakonová je biotechnologicky dostupná dikarboxylová kyselina obsahující dvojnou vazbu ve své struktuře. Při syntéze nenasycených polyesterových pryskyřic zůstává tato dvojná vazba zachována a může se dále účastnit vytvrzovací reakce. K vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic se používají organické peroxidy s katalyzátorem. Jako katalyzátor se používají kobaltnaté soli. Kobaltnaté soli jsou ale karcinogenní a také je snaha nahradit kobaltnaté soli jinými, méně nebezpečnými a ekologičtějšími. Náhradou za sloučeniny kobaltu jsou například sloučeniny vanadu, jedna z nich byla využita jako katalyzátor vytvrzování v této diplomové práci. Cílem této diplomové práce bylo vypracování literární rešerše o nenasycených polyesterových pryskyřicích. Dalším cílem bylo z odpadních PET lahví syntetizovat glykolyzát PET, který byl použit dále při syntéze nenasycených polyesterových pryskyřic s různými nenasycenými dikarboxylovými kyselinami.<sup>1-7</sup>

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

Nenasycené polyestery vznikají polykondenzací z nenasycených a nasycených dikarboxylových kyselin nebo anhydridů a diolů. Polykondenzace probíhá do nízkého stupně polymerace, kdy molární hmotnost  $M_n$  vzniklého nenasyceného polyesteru dosahuje hodnot přibližně 1200–3000 g·mol<sup>-1</sup> a jedná se spíše o oligomery než polymery. Nenasycené polyesterové pryskyřice vznikají naředěním nenasyceného polyesteru reaktivním rozpouštědlem, které se při vytvrzování účastní kopolymerační reakce. Nenasycené polyesterové pryskyřice se vytvrzují nejčastěji peroxidy. Při vytvrzování dochází ke zmenšení výrobku až o 5 až 17 % v závislosti na obsahu nenasyceného podílu v pryskyřici.<sup>1,6</sup>

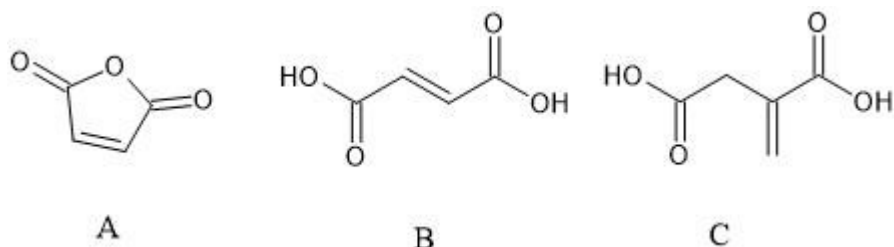
## 1.1 Výchozí suroviny

Změnou výchozích surovin či jejich poměru lze upravit vlastnosti nenasycených polyesterových pryskyřic, jako například chemickou odolnost, hořlavost, modul pružnosti, rázovou houževnatost, povětrnostní odolnost, a tepelnou stálost a dále má vliv na zpracování při finálním kroku, a to při vytvrzování, protože výchozí suroviny velmi ovlivňují viskozitu pryskyřice a síťovací reakci.<sup>1,6</sup>

### 1.1.1 Nenasycené dikarboxylové kyseliny

Mezi nenasycené dikarboxylové kyseliny v nenasycených polyesterových pryskyřicích v průmyslové praxi patří pouze maleinanhydrid a kyselina fumarová. Největší využití má maleinanhydrid, kvůli své nízké ceně a nižšímu obsahu vody než volná kyselina. V průběhu polykondenzace dochází k *cis-trans* izomeraci velké části maleinátu na fumarát. Tato *cis-trans* izomerizace na fumarát je výhodný jev, protože fumaráty se snáze účastní síťovací reakce, například se styrenem je reaktivita fumarátu téměř dvacetkrát vyšší než maleinát, a výsledné vytvrzené pryskyřice mají lepší pevnost v tahu, větší tvrdost a lepší chemickou odolnost než maleináty. Míra *cis-trans* izomerizace závisí na více faktorech, ovšem nejvíce na teplotě a použitém diolu. Výroba maleinanhydridu vychází z ropných produktů, a to buď katalytickou oxidací benzenu, nebo katalytickou oxidací *n*-butanu a dále v menší míře jako vedlejší produkt výroby ftalanhydridu. Kyselina fumarová se získává z maleinové kyseliny tepelnou nebo katalytickou izomerizací. Kyselina fumarová se používá pro syntézu nenasycených polyesterových pryskyřic, pokud je míra *cis-trans* izomerizace maleinátu nízká k dosažení požadovaných vlastností. Jako možná alternativa maleinanhydridu a kyseliny fumarové v nenasycených polyesterových pryskyřicích se jeví kyselina itakonová, kterou lze získávat fermentací sacharidů mikroorganismy *Aspergillus terreus*. Produkce kyseliny itakonové tímto

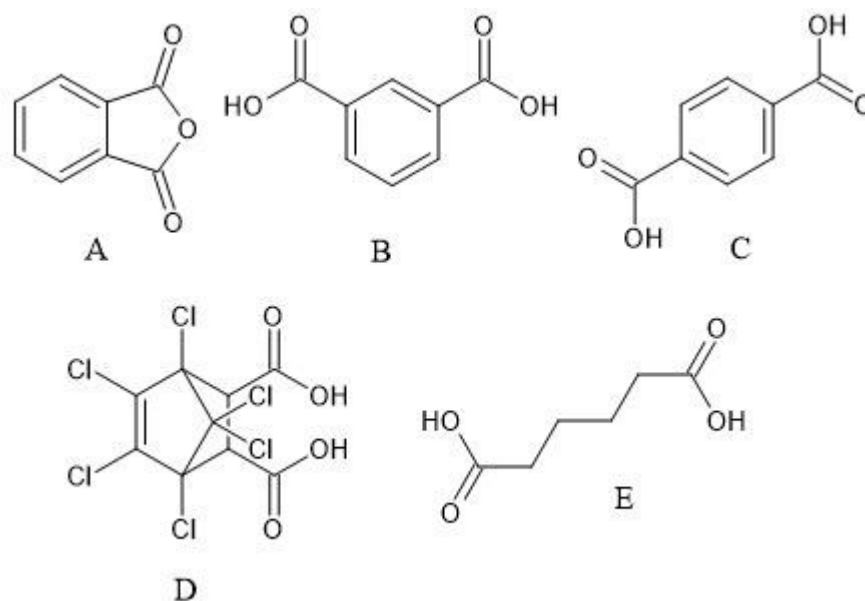
biotechnologickým způsobem dosáhla přes 80 000 tun ročně. Kyselina itakonová je dikarboxylová kyselina obsahující methylenovou skupinu. Dvojná vazba vyskytující se v struktuře itakonové se aktivně účastní kopolymerace se styrenem. Podobně jako při polykondenzaci maleinanhydridu i při polykondenzaci kyseliny itakonové dochází k vedlejším reakcím, a to izomerizaci itakonátu na mesakonát a Ordeltově reakci.<sup>1,6-13</sup>



Obrázek 1: Nenasycené dikarboxylové kyseliny: A – maleinanhydrid, B – kyselina fumarová  
C – kyselina itakonová

### 1.1.2 Nasycené dikarboxylové kyseliny

Výběr nasycených dikarboxylových kyselin pro syntézu nenasycených polyesterových pryskyřic je značně větší než u nenasycených dikarboxylových kyselin a nabízí mnoho možností ovlivnění vlastností výsledného produktu. Volba nasycené dikarboxylové kyseliny závisí na požadovaných vlastnostech a použití, a může velmi ovlivnit mechanické vlastnosti, chemickou odolnost a dále například hořlavost. Nejvíce je používána kyselina ftalová ve formě ftalanhydridu, kvůli své nízké ceně, dobré reaktivitě a dobrých vlastnostech výsledné pryskyřice. Kyselina isoftalová má využití v pryskyřicích, kde je požadována vyšší teplotní stálost, chemická odolnost a mechanické vlastnosti, než poskytuje pryskyřice z ftalanhydridu. Pro pryskyřice s větší rázovou houževnatostí a odolnosti vůči klimatickým podmínkám je vhodné použít kyselinu tereftalovou. Nenasycené polyesterové pryskyřice se sníženou hořlavostí se vyrábí z kyseliny tetrabromoftalové. Při použití této kyseliny pro výrobky vystavené slunečnímu světlu dochází k zbarvení kvůli uvolňování bromu. Pro snížení hořlavosti lze použít také kyselinu chlorendovou, u které nedochází k zbarvení při vystavení slunečnímu záření. Tato kyselina také zvyšuje chemickou odolnost. Další dikarboxylovou kyselinou, kterou lze použít pro syntézu nenasycených polyesterových pryskyřic je kyselina adipová. Pryskyřice připravené z kyseliny adipové jsou díky ohebnému uhlíkovému řetězci měkčí a můžou být použity k plastifikaci jiných pryskyřic. Mezi biotechnologicky dostupné dikarboxylové kyseliny patří kyselina sebaková. Tato kyselina poskytuje pryskyřice o nízké viskozitě a používá se k vnitřní plastifikaci pryskyřic.<sup>1,3,5,6,11,14,15,16</sup>

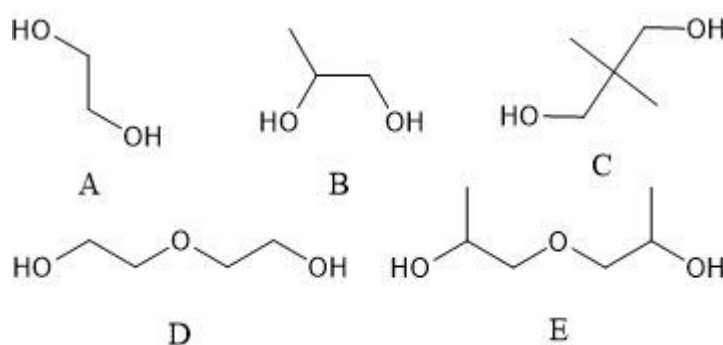


Obrázek 2: Nasycené dikarboxylové kyseliny: A – ftalanhydrid, B – kyselina isoftalová, C – kyselina tereftalová D – kyselina chlorendová E – kyselina adipová

### 1.1.3 Dioly

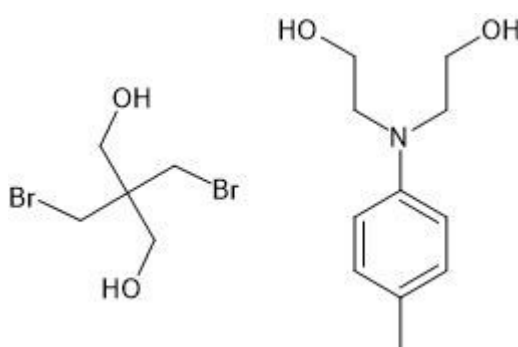
Diol použitý pro syntézu nenasycených polyesterových pryskyřic lze vybírat na základě několika parametrů. Propylenglykol je obecně nejpoužívanějším diolem pro syntézu nenasycených polyesterových pryskyřic. Mezi výhodné vlastnosti propylenglykolu patří významný vliv na izomerizaci maleinátu na fumarát, relativně nízká cena, dostatečná kompatibilita pryskyřice se styrenem, nízká lepkavost pryskyřic vytvrzovaných na vzduchu a jejich, dobré mechanické. Levnější ethylenglykol značně snižuje kompatibilitu se styrenem, a proto se využívá primárně v kombinaci s jinými dioly, například diethylglykolem, dipropylglykolem a butylenglykolem. Ethylenglykol má negativní vliv na izomerizaci maleinátu na fumarát, ve srovnání s propylenglykolem klesá přibližně o 20 %. Použití diethylglykolu nebo dipropylglykolu vede ke plastifikaci nenasycené polyesterové pryskyřice a zvýšení absorpce vody. Diethylglykol i dipropylglykol v kombinaci s propylen glykolem nachází využití při úpravě vlastností nenasycených polyesterových pryskyřic. Podobně jako ethylenglykol i diethylglykol má negativní vliv na cis-trans izomerizaci maleinátu na fumarát a izomerizace probíhá v menším rozsahu než při použití propylenglykolu. Pro pryskyřice s vyšší teplotní stabilitou a odolné vůči chemikáliím se používá neopentylglykol. Nenasycené polyesterové pryskyřice vyrobené z neopentylglykolu a isoftalové kyseliny jsou vysoce kvalitní produkty odolávající venkovním podmínkám vhodné pro použití při stavbě chemických závodů. Pokud je potřeba aby pryskyřice byla odolnější vůči

chemikáliím a tepelně stabilnější než výrobky získané za použití neopentylglykolu, tak se používá ethoxylovaný nebo propoxylovaný bisfenol A.<sup>1,5,17,18</sup>



Obrázek 3: Glykoly: A – ethylenglykol, B – propylenglykol, C – neopentylglykol, D – diethylenglykol a E – dipropylenglykol

Speciální využití pro snížení hořlavosti nenasycených polyesterových pryskyřic nachází dibromoneopentylglykol. Nevýhodou dibromoneopentylglykolu je uvolňování bromovodíku při polykondenzaci. Pro zlepšení vlastností pryskyřic vytvrzovaných za laboratorní teploty bez urychlovačů se používá *N,N*-bis(2-hydroxyethyl)-*p*-toluidin.<sup>1,5</sup>



Obrázek 4: Speciální dioly: dibromneopentylglykol a *N,N*-bis(2-hydroxyethyl)-*p*-toluidin

#### 1.1.4 Glykolyzovaný polyethyltereftalát

Další surovina, kterou lze použít pro syntézu nenasycených polyesterových pryskyřic vychází z chemicky recyklovaného polyethyltereftalátu. Při chemické degradaci polyethyltereftalátu alkoholem dochází ke štěpení polymeru na menší jednotky, až na esterifikovanou kyselinu tereftalovou. Pokud je chemická degradace provedena diolem, například diethylenglykolem nebo propylenglykolem, tak je získána vhodná surovina pro syntézu nenasycených polyesterových pryskyřic. Pro chemickou degradaci polyethyltereftalátu za použití glykolů se obecně používá pojem glykolýza a produktem je glykolyzát. První postup syntézy nenasycených polyesterových pryskyřic, v nichž byl použit



částečný glykolyzát polyethyltereftalátu byl popsán v roce 1964, a to syntézou vycházející z maleinanhidridu a polyethyltereftalátu glykolyzovaného propylenglykolem. Nevýhodou tohoto postupu bylo obtížné získání glykolyzátu s reprodukovatelnými vlastnostmi. Bylo publikováno více patentů zabývajících se touto problematikou, využívající různé glykolyzáty polyethyltereftalátu pro syntézu nenasyčených polyesterových pryskyřic s rozdílným cílovým použitím. Nenasyčené polyesterové pryskyřice na bázi glykolyzátu polyethyltereftalátu se používají například jako prepregy, umělý mramor, materiály pro kanalizační systémy, tmely pro opravu karoserií aut, polymerní beton a polymerní malta. Nejvýznamnějšími glykoly pro glykolýzu polyethyltereftalátu jsou diethylenglykol, ethylenglykol a propylenglykol. Používají se jak samostatné glykoly, tak jejich směsi. Použitím různých směsí glykolů lze kontrolovat míru depolymerizace, křehkost nenasyčených polyesterových pryskyřic, jejich mechanické vlastnosti a proces jejich vytvrzování. Tyto vlastnosti jsou důležité pro aplikaci nenasyčených polyesterových pryskyřic jako pojiv v kompozitních materiálech. Zabudování diethylenglykolových jednotek do řetězce polyesteru snižuje modul pružnosti v tahu a zvyšuje houževnatost vytvrzené pryskyřice. Pro depolymeraci polyethyltereftalátu glykoly bylo vyvinuto několik katalyzátorů, nejčastěji octan zinečnatý. Vliv glykolu na depolymerizaci závisí na aktivitě, polaritě reakční směsi a schopnosti solvatovat pevný polyethyltereftalát.<sup>3,6,11,15,19</sup>

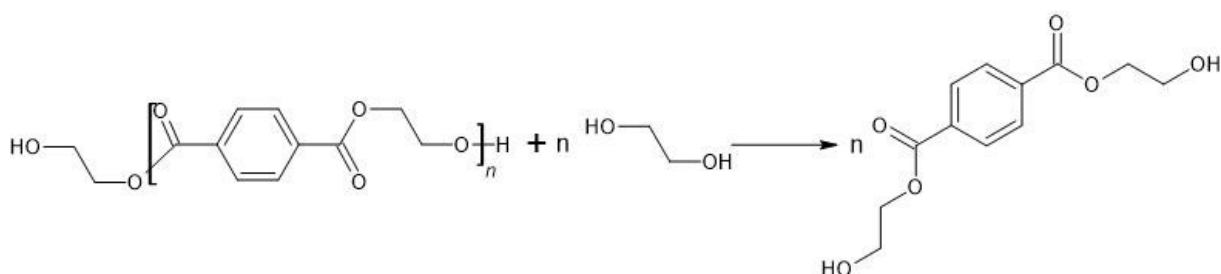
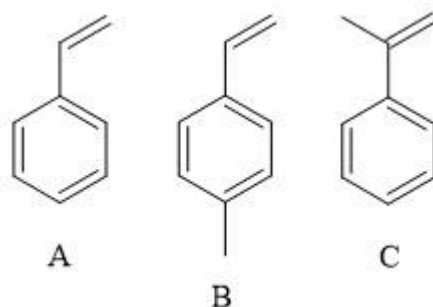


Schéma 1 – Rozklad PET ethylenglykolem

### 1.1.5 Reaktivní rozpouštědla

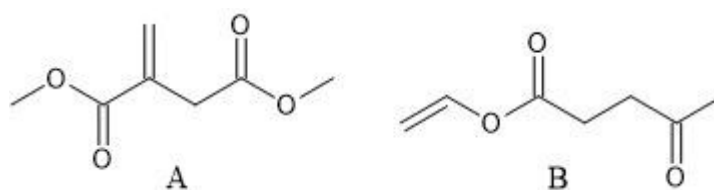
Nenasyčené polyesterové pryskyřice jsou vždy rozpuštěny v reaktivním rozpouštědle. Jednou z hlavních rolí reaktivního rozpouštědla je snížení viskozity nenasyčené polyesterové pryskyřice nutné k zajištění dobré zpracovatelnosti finálních výrobků. Pro reaktivní rozpouštědla je důležité, aby rychlost homopolymerace nepřesáhla rychlost kopolymerace s nenasyčenými polyesterovými řetězci a, aby nedocházelo k separaci fází, to je oddělení reaktivního rozpouštědla od pryskyřice. Jako reaktivní rozpouštědla lze použít vinylové,

allylové a akrylové sloučeniny. Nejvýznamnější reaktivní rozpouštědlo pro nenasycené polyesterové pryskyřice je styren. Obvyklý obsah styrenu v nenasycených polyesterových pryskyřicích je mezi 25 a 45 % hm. Nicméně styren je považován za potenciální karcinogen, je zdraví škodlivý a jedná se těkavou organickou látkou. Běžně se jako vinylové alternativy styrenu uvádí  $\alpha$ -methylstyren a *p*-vinyltoluen. Nevýhody  $\alpha$ -methylstyrenu a *p*-vinyltoluenu jsou nízká reaktivita a nepříjemný zápach. Další kopolymerující monomery s nižším významem jsou diallylfthalát a methylnmethakrylát.<sup>1,3,5</sup>



Obrázek 5: Reaktivní rozpouštědla odvozená od styrenu: A - styren, B - *p*-vinyltoluen C -  $\alpha$ -methylstyren

Methylnmethakrylát kopolymerizuje pouze obtížně s nenasycenými polyesterovými pryskyřicemi, nicméně se využívá v kombinaci se styrenem ke zvýšení odolnosti vůči povětrnostním vlivům, odolnosti vůči UV záření a snížení indexu lomu. Vývoj reaktivních rozpouštědel z obnovitelných či udržitelných zdrojů je stále pouze ve fázi výzkumu. Jako možná alternativa se jeví například vinyllevulát a dialkylitakonáty. V porovnání se styrenem je vinyllevulát bez zápachu a málo těkavý. Vinyllevulát dobře kopolymerizuje s fumaráty, dobře rozpouští nenasycené polyesterové pryskyřice, ovšem homopolymerizuje extrémně pomalu a po vytvrzení je v systému zbytkový vinyllevulát. Zbytkový vinyllevulát plastifikuje vytvrzenou pryskyřici a výsledná hustota sítě je nižší s horšími mechanickými vlastnostmi. Estery kyseliny itakonové, zejména dimethylitakonát, se používají pro vytvrzování nenasycených polyesterů na bázi kyseliny itakonové.<sup>1,3,16,20,21</sup>



Obrázek 6: Reaktivní rozpouštědla na bázi esterů: A – dimethylitakonát B - vinyllevulát

### 1.1.6 Aditiva

Stabilizátory se přidávají do nenasyčených polyesterových pryskyřic, aby zabránily předčasnému zesíťování. Nejdůležitějšími stabilizátory pro nenasyčené polyesterové pryskyřice jsou hydrochinon, 1,4-benzochinon, terc-butylpyrokatechol, methylhydrochinon a 3,4-di-terc-butyl-*p*-kresol. Každý z těchto stabilizátorů má svůj specifický efekt a používá se pro různé typy pryskyřic. V některých případech jsou stabilizátory přidávány před polykondenzací, ale mohou být přidány až při mísení se styrenem po ukončení polykondenzace. Hydrochinonové stabilizátory je nutné aktivovat malým množstvím kyslíku, například ze vzduchu. Reakcí s kyslíkem dochází k převedení hydrochinonu na rovnovážnou směs hydrochinonu a chinonu.<sup>1,5,7</sup>

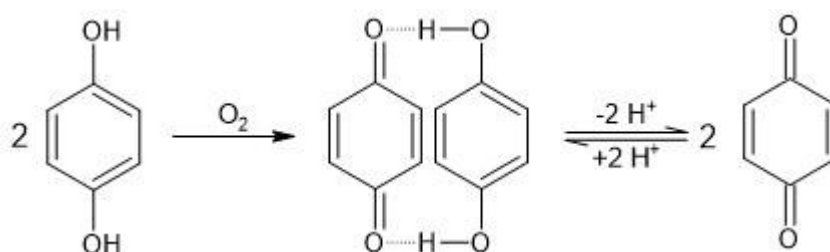


Schéma 2 - Aktivace hydrochinonu

Kromě stabilizátorů se do nenasyčených polyesterových pryskyřic přidávají další aditiva, jako optické zjasňovače, zpomalovače hoření, plniva, barviva a pigmenty a nadouvadla. Optické zjasňovače se přidávají do mírně nažloutlých pryskyřic pro použití na průhledné či bílé výrobky. Dalším typem aditiv přidávaným do nenasyčených polyesterových pryskyřic jsou roztoky termoplastů ve styrenu, které snižují smrštění výrobků v průběhu vytvrzování. Vhodnými termoplasty jsou například polystyren, polyvinylacetát, polymethylmethakrylát, nasycené polyestery, a polyethylen s nízkým bodem tání. Pro produkci lisovacích hmot SMC (sheet moulding compound) a BMC (bulk moulding compound), se používají zahušťovadla. Karboxylové skupiny na koncích řetězců mohou reagovat s oxidy a hydroxidy kovů alkalických zemin, čímž dochází k zvýšení viskozity až tisíckrát. Používá se například oxid hořečnatý nebo hydroxid hořečnatý. Zahušťování se provádí před vytvrzováním, ke kterému dochází v průběhu SMC nebo BMC.<sup>1,5,7</sup>

## 1.2 Syntéza nenasyčených polyesterových pryskyřic

### 1.2.1 Polykondenzace

Reakce glykolů s dikarboxylovými kyselinami nebo anhydridy probíhá v roztoku či tavenině dikarboxylových kyselin smísených s glykolem. Některé anhydridy začínají reagovat s dioly už

od 60 °C, ale polykondenzace se provádí při teplotách až 200 °C a v některých případech i více. Kyselina isoftalová a tereftalová se špatně rozpouští v směsi glykolu s anhydridy a k mísení dochází až v tavenině. Obvykle se reakce provádí s přebytkem glykolu 5 až 10 %. Přebytek glykolu se používá primárně z důvodu odpařování. Průběh reakce závisí na stechiometrickém poměru reaktantů, a na chemické povaze reaktantů. Aby nedocházelo k zabarvení syntetizované pryskyřice, tak se reakce provádí v inertní atmosféře dusíku. Teplota, při které se začínají tvořit estery závisí na anhydridu či dikarboxylové kyselině. Maleinanhydrid je schopen tvořit estery už při nižších teplotách a preferovaně reaguje s primární hydroxylovou skupinou, kdežto kyselina isoftalová a tereftalová vyžadují vyšší teploty, aby proběhla reakce s glykoly. Pro kyselinu isoftalovou musí teploty dosáhnout 190 °C, aby proběhla esterifikace. Esterifikaci je možné urychlit kyselým katalyzátorem, například kyselinou *p*-toleunsulfonovou kyselinou nebo dibutylcín oxidem. Polykondenzace, při které vzniká nenasyčený polyester, se provádí při teplotách nad 160 °C. Při reakci vzniká voda, a jelikož se jedná o rovnovážnou reakci je nutné vodu odvádět, aby došlo k dostatečné konverzi. Voda bývá odstraňována destilací. Pro rychlejší odstranění vody ze systému je do reakční směsi přidáván toluen nebo xylen. Toluén i xylen tvoří s vodou azeotrop, čímž je usnadněno odstraňování vody. Při vyšších teplotách dochází i k mírným ztrátám glykolu, proto je reakce prováděna s přebytkem glykolu. Teploty blízké 200 °C jsou ale důležité pro izomerizaci vznikajících maleinátů na fumaráty. Průběh reakce je sledován stanovováním čísla kyselosti. Číslo kyselosti odpovídá miligramům hydroxidu draselného potřebným k neutralizaci kyselin v gramu pryskyřice a souvisí s molekulovou hmotností  $M_n$ . Měření čísla kyselosti bývá provedeno odebráním malého množství reagující směsi a titrací vzorku alkoholickým roztokem hydroxidu draselného. Standardně se reakce provádí do čísla kyselosti přibližně 50 a finální molekulovou hmotností  $M_n$  přibližně 2000. Po dosažení požadovaného čísla kyselosti je reakční směs postupně ochlazována a nejdříve je přidán stabilizátor a následně za intenzivního míchání reaktivní monomer, čímž je v průmyslovém rozměru téměř vždy styren.<sup>1,5,7,16</sup>

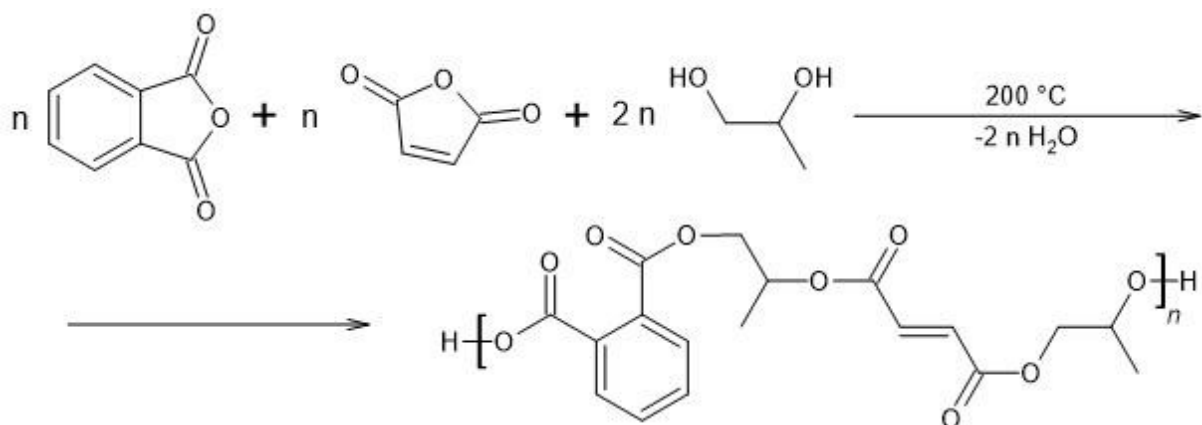


Schéma 3 - Polykondenzace

### 1.2.2 Molekulová hmotnost

Nenasycené polyesterové pryskyřice mají obvykle nízkou molekulovou hmotnost. Molekulová hmotnost  $M_n$  je obvykle v rozmezí 1800 až 2500. Rozdělení molekulových hmotností je obvykle podle Gaussovy křivky. S rostoucím obsahem ftalových kyselin v pryskyřici roste také podíl frakcí s nižší molekulovou hmotností. A naopak v pryskyřicích s větším podílem maleinanhydridu roste podíl frakcí s vyšší molekulovou hmotností. Rostoucí molekulová hmotnost v pryskyřicích s vyšším obsahem maleinanhydridu je způsobena adicí diolu na dvojnou vazbu maleinanhydridu, respektive maleinátové a fumarátové skupiny, čímž vzniká vícefunkční reaktant a také roste polydisperzita. Pryskyřice vycházející z kyseliny ftalové nebo isoftalové dosahují polydisperzity mírně vyšší než 2.<sup>1,7</sup>

### 1.2.3 Izomerizace

Nenasycenou složku v nenasycených polyesterových pryskyřicích tvoří téměř výhradně maleinanhydrid. V průběhu polyesterifikace dochází k izomerizaci *cis*-maleinátových esterů na *trans*-fumarátové estery. Základní reaktivita styrenu s nenasycenými polyesterovými pryskyřicemi je závislá na míře isomerizace maleinátu na fumarát v průběhu esterifikace a polykondenzace. *Cis*-forma neboli maleináty, vytváří napětí na dvojnou vazbu, čímž dochází odchýlení od planární konfigurace. Fumaráty v *trans* konfiguraci jsou méně ovlivněny sterickou zábranou a dvojná vazba zaujímá planární uspořádání, které je příznivé pro kopolymeraci se styrenem. Rozvětvené a asymetrické reaktanty jako propylenglykol nebo objemné nasycené dikarboxylové kyseliny, jako například kyselina isoftalová, vytváří svými sterickými efekty vhodné podmínky pro izomerizaci *cis* formy na *trans* formu neboli izomerizaci maleinátu na fumarát. Lineární nerozvětvené reaktanty, například ethylenglykol nebo diethylenglykol a kyselina adipová, nepodporují izomerizaci maleinátu na fumarát a tvoří pryskyřice s větším

obsahem maleinátu v struktuře. Teplota, při které probíhá esterifikace má výrazný vliv na izomerizaci maleinátu na fumarát. Pro teploty nižší než 150 °C nedochází k izomerizaci z více než 50 %. Isomerizace maleinátu na fumarát je usnadněna teplotou nad 200 °C nebo katalyzátorem. Za vyšších teplot nebo použití katalyzátoru dochází k izomerizaci maleinátu na fumarát až z 95 %. Katalyzátory pro izomerizaci maleinátu na fumarát jsou například piperidin a morfolin.<sup>1,5,18,22</sup>

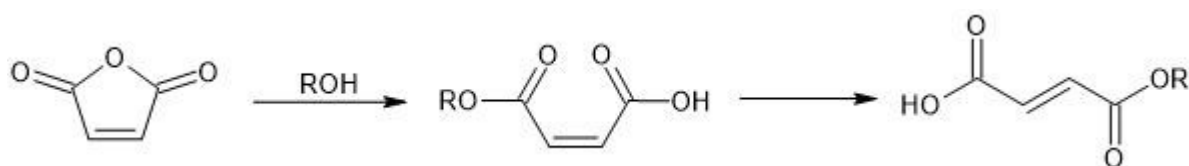


Schéma 4 - Izomerizace maleinanhydridu

Při esterifikaci a polykondenzaci kyseliny itakonové dochází také k izomerizaci, a to na kyselinu 2-methylfumarovou neboli kyselinu mesakonovou. K izomerizaci kyseliny itakonové dochází při teplotách nad 180 °C v menší míře a to do 8 %. Dvojná vazba 2-methylfumarové kyseliny je výrazně méně reaktivní než dvojná vazba v kyselině itakonové, a proto je izomerizace kyseliny itakonové nežádoucí jev při syntéze nenasycených polyesterových pryskyřic.<sup>4,23</sup>

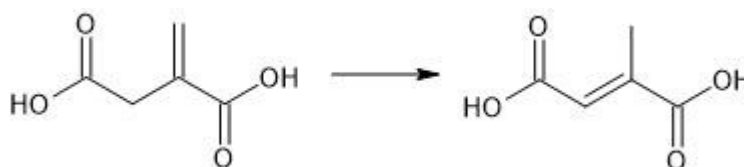


Schéma 5 - Izomerizace kyseliny itakonové

#### 1.2.4 Ordeltova reakce

Ordeltova reakce neboli Ordeltova saturace je reakce, při které dochází k adici glykolu na dvojnou vazbu. Na dvojně vazbě v maleinanhydridu a maleinátových esterech je nízká elektronová hustota kvůli karbonylovým skupinám, které odebírají elektronovou hustotu. Adice glykolu na dvojnou vazbu vede ke snížení nenasycenosti a rozvětvení molekuly. Obsah dvojných vazeb v nenasycených polyesterových pryskyřicích se sníží až o 15 %. Ordeltova reakce vede k rozvětvení řetězce a odklonu od reakční stechiometrie. Míra saturace dvojně vazby závisí na teplotě, koncentraci diolů a dikarboxylových kyselin, kyselém katalyzátoru a

povaze diolů a dikarboxylových kyselin. K Ordeltově reakci dochází v průběhu izomerizace maleinátu na fumarát. Jedná se o vedlejší reakci s největším vlivem na molekulovou hmotnost stanovenou metodou koncových skupin jako je číslo kyselosti. Kromě adice glykolu na dvojnou vazbu, může dojít také k adici hydroxylové skupiny monoesteru na dvojnou vazbu. Adice monoesteru skrze hydroxylovou skupinu na dvojnou vazbu je ale málo pravděpodobná, protože hydroxylová skupina monoesteru je méně reaktivní než hydroxylová skupina diolu. Ordeltova reakce je jediná vedlejší reakce způsobující větvení nenasycených polyesterových pryskyřic.<sup>7,18</sup>

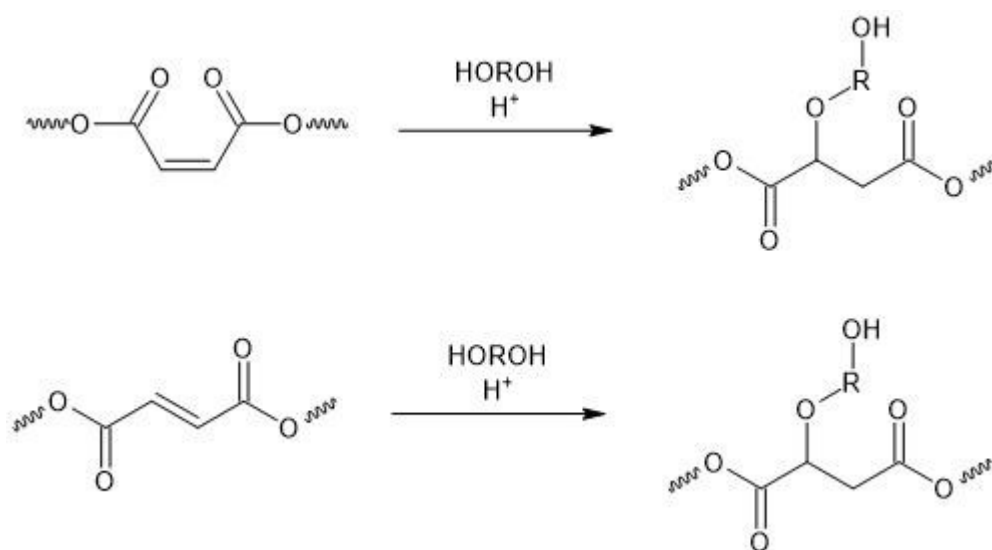


Schéma 6 - Ordeltova reakce – maleináty a fumaráty

Ordeltova reakce v případě fumarátu a maleinátu vede k stejné strukturální jednotce, ale v případě itakonátu mohou teoreticky vznikat dvě rozdílné strukturální jednotky, protože může dojít k adici diolu do polohy  $\alpha$  a  $\beta$ . Ovšem vzniká převážně produkt  $\beta$ -adice.<sup>4,23</sup>

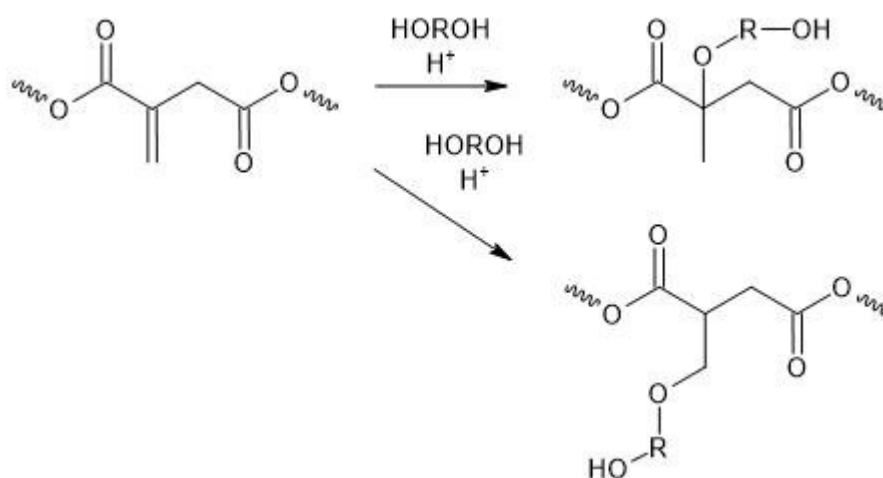


Schéma 7 - Ordeltova reakce – itakonáty

### 1.2.5 Další vedlejší reakce

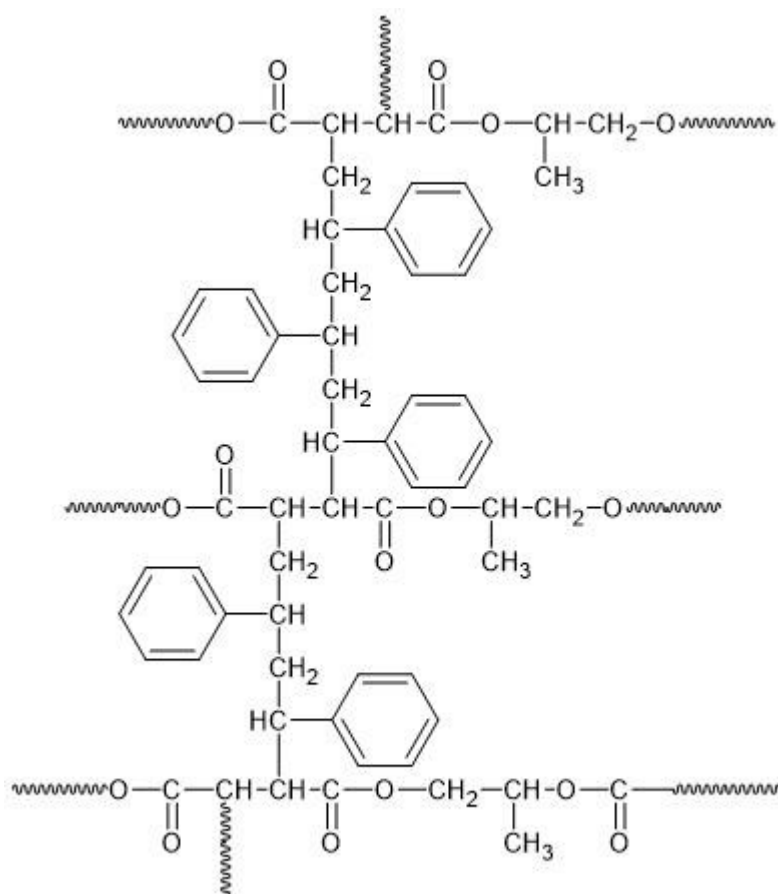
Při vyšších teplotách, kdy probíhá polykondenzace může probíhat také transesterifikace, což je v tomto případě vlastně alkoholýza nebo kyselá hydrolyza vznikajícího polyesterového řetězce hydroxylovými nebo karboxylovými skupinami monomerů nebo jiných polyesterových řetězců. Transesterifikace redistribuuje molekulovou hmotnost a koncové skupiny řetězců a vede k statistické distribuci molekulové hmotnosti a koncových skupin. V průběhu polykondenzace může probíhat dehydratace vicinálních diolů používaných pro syntézu nenasyčených polyesterových pryskyřic. Dehydratace vicinálních diolů může vést k formaci diolů s vyšší molekulovou hmotností jako diethylenglykol a dipropylen glykol z ethylenglykolu a propylenglykolu. Kromě vzniku vyšší diolů se mohou také tvořit sloučeniny s nízkým bodem varu, jako tetrahydrofuran z butan-1,4-diolu nebo propanal z propylenglykolu. Dehydratace vicinálních diolů vede k modifikaci diolu a odchýlení stechiometrie reakce od očekávaného průběhu.<sup>7,18</sup>

### 1.3 Vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic

Vytvrzování neboli síťování nenasyčených polyesterových pryskyřic se provádí radikálovou kopolymerací nenasyčené polyesterové pryskyřice s reaktivním rozpouštědlem, kterým je nejčastěji styren. Řetězce nenasyčeného polyesteru fungují jako vícefunkční monomery a kopolymerací se styrenem vzniká trojrozměrná polymerní síť. V závislosti na teplotě a dalších podmínkách mohou některé výchozí molekuly zůstat nezreagované. Vlhkost zpomaluje nebo brání vytvrzování hydroperoxy katalyzovaném sloučeninami kobaltu, ale nemá vliv na vytvrzování benzoylperoxydem katalyzovaném aminy. Široká škála peroxidů, azosloučenin a azinů může být použita jako iniciátor kopolymerační reakce v závislosti na teplotě vytvrzování. Pro vytvrzování při laboratorní teplotě se používá methylethylketonperoxid, pro teploty mezi 60 a 90 °C se používal benzoylperoxid a pro vyšší teploty v rozmezí 130 až 150 °C se používá di-*t*-butylperoxid nebo *t*-butylperoxybenzoát. Pro urychlení rozpadu iniciátorů peroxidů se používají některé sloučeniny kovů, terciární aminy nebo thioalkoholy. Nejpoužívanější jsou sloučeniny kobaltu například naftenát kobaltnatý nebo oktoát kobaltnatý. Jelikož pryskyřice obsahuje stabilizátor, který zabraňuje radikálové kopolymeraci, dochází nejdříve k neutralizaci vznikajících radikálů stabilizátorem. S klesajícím obsahem stabilizátoru v systému dochází k iniciaci kopolymerace. Peroxidové radikály reagují se styrenem a tvoří styrylové radikály. Ve zředěných roztocích dochází k tvorbě alternujícího kopolymeru, ve kterém se střídá styrenová stavební jednotka s fumarátovou. Nicméně v koncentrovanějších roztocích je vznik alternujícího kopolymeru zbrzděn počátkem vzniku fyzického gelu. Gel je iniciován malými



micelami tvořící jádra pro expanzi zesíťované sítě. Postupně dochází k expanzi micel a spotřebování dostupných fumarátových skupin a zbývající styren začíná tvořit homopolymerní úseky. Zároveň volné styrylové radikály iniciují vznik micel v místech s vysokou koncentrací fumarátových skupin. Micely pokračují v expanzi, interagující dále se styrenem až do spotřebování fumarátových skupin. Eventuelně dojde k překrytí micel a gel se transformuje do pevného, kaučukovitého stádia, které předchází exotermní polymeraci. Dále teplota roste exponenciálně a micely dále expandují.<sup>1,5,7</sup>



Obrázek 7: Vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic

Aby došlo k úplnému vytvrzení je potřeba ohřát výrobek nad teplotu skelného přechodu zesíťovaného polyesteru. Pouze kompletně vytvrzené výrobky vykazují optimální mechanické vlastnosti a odolnosti vůči chemikáliím a povětrnostním podmínkám. Obecně pro dosažení optimálních mechanických vlastností je poměr styrenu ku fumarátovým skupinám 2:1. Většina nenasycených polyesterových pryskyřic je připravována v tomto poměru. V pryskyřicích obsahující ekvimolární poměr nasycené ku nenasycené dikarboxylové kyselině to odpovídá roztokům pryskyřic obsahující 40 % styrenu. V pryskyřicích s nízkou mírou izomerizace maleinátu na fumarát dochází k úplnému spotřebování styrenu při kopolymeraci

s fumarátovými skupinami a při homopolymerizaci, kterou vznikají větší styrenové bloky spojující micely, a v polymerních řetězcích zůstávají nezreagované maleinátové skupiny. Takto vytvrzené pryskyřice s delšími styrenovými úseky v řetězci mají nižší bod měknutí a horší mechanické vlastnosti kvůli plastifikujícímu efektu maleinátové skupiny. Kromě vytvrzování, kdy dochází k tepelnému či katalytickému rozkladu iniciátoru mohou být nenasycené polyesterové pryskyřice vytvrzeny také pomocí ultrafialového záření v průběhu několika minut.<sup>1,5,7</sup>

### 1.3.1 Katalyzátory vytvrzování

Dominantní katalytický systém pro vytvrzování za použití hydroperoxidů a peroxidů je založený na redoxních reakcích kovových prvků. Velmi využívaná je kombinace oktoátu kobaltnatého a methylethylketonperoxidu. Oktoát kobaltnatý je rozpustný ve vodě a reakcí s methylethylketonperoxidem produkuje volné radikály, iniciující polymerizační reakci.

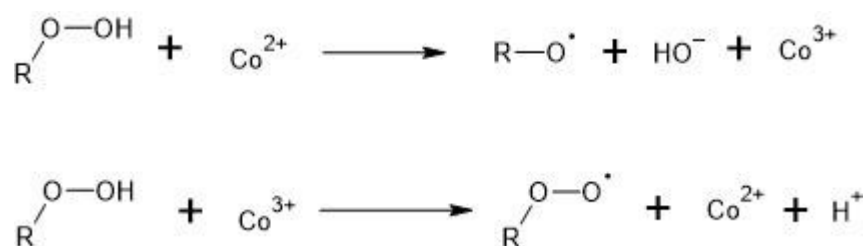


Schéma 8 - Fungování katalytického systému kobalt-hydroperoxid

Tento katalytický systém je velmi citlivý na teploty a při teplotách pod 10 °C je prakticky nepoužitelný, ale při teplotách nad 35 °C je příliš aktivní a generuje mnoho volných radikálů. Výsledkem je neúplné vytvrzení výrobku. Redoxní systémy jsou preferované pro procesy pracující v teplotách 20 až 30 °C. Některé výrobní procesy pracují při vyšších teplotách a je potřeba použít jiný katalytický systém. Duální katalytické systémy jsou často používané pro rychlé a kontrolované vytvrzovací reakce. Další systémy jsou například kumenhydroperoxid iniciovaný při 50 °C s benzyltrimethylammonium hydroxidem a naftenátem měďnatým s *t*-butyloktoátem, nebo lauroylperoxid a *t*-butylperbenzoát. Pro procesy jako pultruze, pracující při teplotách až 150 °C je používán duální katalytický systém *t*-butylperbenzoát a 2,5-dimethyl-2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)hexan. Unikátním redoxním systémem je kumenhydroperoxid a naftenát manganatý. Tento systém poskytuje konzistentní stav gelu po dobu až 4 hodin při teplotách až 50 °C. Pro aplikace nenasycených polyesterových pryskyřic, kde vytvrzování bude probíhat při teplotách nižších než 10 °C se používá dibenzoylperoxid iniciovaný terciárními aminy, například *N,N*-dimethylanilin nebo *N,N*-dimethyl-*p*-toluidin.

Terciární aminy jsou také efektivní pro urychlování síťovací reakce redoxními systémy na bázi kobaltu. Sloučeniny kobaltu jsou ale podezřelé z karcinogenity. Alternativou kobaltnatých sloučenin jsou sloučeniny vanadu, které vykazují podobnou aktivitu v kombinaci s methylethylketonperoxidem.<sup>1,5,16</sup>

## **1.4 Vlastnosti a využití nenasyčených polyesterových pryskyřic**

Nenasycené polyesterové pryskyřice se používají především v kompozitních materiálech, ale v malém množství se používají i bez plniv nebo vyztužujících komponentů. Ovšem nehledě na to, jestli bude nenasyčená polyesterová pryskyřice použita do kompozitních materiálů nebo na výrobky z čisté pryskyřice tak se provádí zkoušky vlastností zkušebních tělísek z vytvrzené pryskyřice dle různých norem.<sup>1,5,7,16</sup>

### **1.4.1 Mechanické vlastnosti nenasyčených polyesterových pryskyřic**

Mechanické vlastnosti vytvrzených nenasyčených polyesterových pryskyřic mají největší vliv tuhost předpolymeru, typ a koncentrace reaktivního rozpouštědla a hustota polymerní sítě vznikající při vytvrzování. Vytvrzená pryskyřice je klasický reaktoplast, který již nelze vrátit do původního stavu zahřátím. Jedná se o tuhé materiály, ale jsou citlivé na křehký lom. Vyztužení pryskyřice skleněnými vlákny vede k vzniku kompozitních materiálů s výbornou pevností použitelných jako náhrada některých konvenčně používaných materiálů jako je beton, dřevo a ocel. Plniva jako například mletý vápenec také zlepšují pevnost vytvrzených pryskyřic a mají široké využití ve zpracování pryskyřic litím. Větší obsah fumarátových skupin v pryskyřici vede ke zvýšení modulu pevnosti v ohybu, a naopak větší obsah diethylenglykolu a kyseliny adipové vede k snížení modulu pevnosti v ohybu, ale vylepšení pevnosti v tahu a ohybu. Pryskyřice na bázi kyseliny isoftalové mají lepší mechanické vlastnosti než pryskyřice z ftalanhydridu (resp. orthoftalové kyseliny). Pryskyřice z kyseliny isoftalové jsou proto preferovány pro výrobu laminátů. Mechanické vlastnosti nenasyčených polyesterových pryskyřic lze také vylepšit přidáním akrylonitrilu ke styrenu. Akrylonitril snadno kopolymeruje se styrenem, zvyšuje rozpustnost pryskyřice ve styrenu a tím brání separaci fází a poskytuje výrobky s lepšími mechanickými vlastnostmi. Větší množství styrenu v nenasyčené polyesterové pryskyřici vede ke snížení hustoty polymerní sítě a tím ke snížení pevnosti a modulu v tahu a ohybu. Přebytkové množství styrenu také způsobilé pomalejší vytvrzování a poskytuje pryskyřice s vlastnostmi podobajícími se polystyrenu, jako vyšší teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) a nízká absorpce vlhkosti.<sup>1,5,7,16</sup>

### **1.4.2 Termomechanické vlastnosti nenasyčených polyesterových pryskyřic**

Hustá polymerní síť vytvrzených nenasyčených polyesterových pryskyřic má charakteristické vlastnosti reaktoplastu s velmi vysokou odolností k měknutí a deformaci při zvýšených teplotách. Polymerní síť prochází strukturálním přechodem při zvýšených teplotách, kdy se tuhá krystalická fáze mění v měkčí amorfni fázi při teplotě skelného přechodu  $T_g$ . Tato fázová změna je doprovázena malým zvětšením objemu. Aromatické složky, vysoký obsah fumarátových skupin a větší množství styrenu vedou ke zvýšení  $T_g$ , zatímco alifatické deriváty, například kyselina adipová, nebo nižší obsah fumarátových skupin vede ke snížení  $T_g$ . Pryskyřice obsahující vysoké množství kyseliny adipové ve své struktuře se chovají při laboratorní teplotě jako kaučukovitý elastomer. Pokud je takováto pryskyřice vyztužená skelnými vlákny tak poskytuje výrobky s výjimečnými rázovými vlastnosti a vysokou toleranci při používání výrobku za nízkých kryogenních teplot. Při vysokých teplotách dochází k chemické degradaci polymeru v přítomnosti kyslíku. V pryskyřicích na bázi ftalanhydridu snadno dochází k rozpadu slabých esterových vazeb při teplotách nad 200 °C, čímž vznikají frakce o nízké molekulární hmotnosti a dochází k rozpadu polymerní sítě. Všechny pryskyřice depolymerizují při teplotách okolo 300 °C, kdy dochází k disociaci esterových skupin z polymerní sítě a vzniku různých vedlejších produktů jako jsou laktony, dialkylestery a glykoly. *p*-Vinyltoluen poskytuje lepší odolnost vůči vysokým teplotám kvůli indukčnímu efektu methylové skupiny v para poloze vůči vinylové skupině, čímž dochází k tvorbě pevnějších vazeb v polymerní síti.<sup>1,5,7,16</sup>

### **1.4.3 Dielektrické vlastnosti nenasyčených polyesterových pryskyřic**

Nenasycené polyesterové pryskyřice jsou nevodiče, mají vysoký povrchový odpor a elektrickou pevnost. Ale v elektrickém poli s vysokým napětím nebo proudem dochází ke přeměně povrchu na vodivý v důsledku jeho zuhelnatění. Plniva s vázanou vodou jako například hydroxid hlinitý potlačují uhelnatění povrchu a používají se výhradně v kombinaci se skleněnými vlákny jakožto výtuzi pro aplikaci pryskyřice v místech kde je požadována vyšší elektrická pevnost.<sup>1,5,7,16</sup>

### **1.4.4 Chemické vlastnosti nenasyčených polyesterových pryskyřic**

Vytvrzená pryskyřice výrobně odolává korozivním chemikáliím a nepolárním rozpouštědlům ale zejména pryskyřice obsahující isoftalátovou nebo orthohtalátovou skupinu špatně odolávají slabým zásadám, polárním rozpouštědlům jako jsou nižší ketony, chlorované alifatické sloučeniny a aromáty. Voda má různé účinky na pryskyřice o různém složení a proniká skrze pryskyřici. Hustota polymerní sítě a přítomnost stericky objemných substituentů v blízkosti

esterových skupin zlepšují odolnost vůči vodě. Isoftalové pryskyřice mají lepší odolnost vůči vodě než orthoftalové. Pryskyřice připravené z ethylenglykolu nebo diethylenglykolu jsou charakteristické vyšší afinitou k vodě a při absorpci vody dochází k poklesu mechanických vlastností. Neopentylglykol z používaných diolů a glykolů poskytuje pryskyřice s nejlepší odolností vůči vodě. V kompozitních materiálech na bázi nenasyčených polyesterových pryskyřic a skelných vláken je i výztuž ovlivněna chemikáliemi. Voda absorbovaná na povrchu vláken zabraňuje dobrému kontaktu mezi pryskyřicí a vlákny. Alkálie taktéž poškozují primárně povrch skleněných vláken a mohou způsobit značné zhoršení mechanických vlastností laminátu. Vlivu alkálií a vody na výztuž kompozitu lze omezit použitím chemicky odolnějších skleněných vláken. Pryskyřice dobře odolává koncentrované kyselině chlorovodíkové a fosforečné, ale rychle degraduje v koncentrované kyselině sírové nebo dusičné. Korozní napadení polymeru je výrazně ovlivněno rychlostí prostupování korozivních látek, vnitřním napětím nebo únavě materiálu. Lokalizované korozní napadení ve větších produktech, jako jsou nádrže nebo potrubí, může být způsobeno právě vnitřním napětím v materiálu. Nepolární rozpouštědla mají nízký účinek na nenasyčené polyesterové pryskyřice a z tohoto důvodu se produkty z pryskyřice používají například k podzemnímu skladování benzínu. Pryskyřice s vysokým obsahem fumarátových skupin lépe odolávají roztokům obsahují větší aromatický podíl a používají se v kombinaci s tereftalovými skupinami, které dodávají vhodné vlastnosti.<sup>1,5,7,16</sup>

#### **1.4.5 Hořlavost nenasyčených polyesterových pryskyřic**

Při hoření pryskyřice vydává sazovitý kouř. Hořlavost nenasyčených polyesterových pryskyřic lze výrazně snížit použitím halogeny modifikovaných sloučenin jako stavebních bloků pryskyřice. Nejčastěji se používají halogenované nasycené dikarboxylové kyseliny, jako jsou kyselina chlorendová nebo kyselina tetrabromoftalová. Kromě dikarboxylových kyselin lze ke snížení hořlavosti použít i halogeny substituované dioly (např. dibromoneopentylglykol) nebo sloučeniny účastnící se vytvrzovací reakce, nebo přidáním do nenasyčené polyesterové pryskyřice retardéry hoření jako chlorovaný parafin a oxid antimoničný, nebo hydroxid hlinitý. Hydroxid hlinitý se využívá jako retardér hoření pro pryskyřice používané v elektrotechnickém průmyslu, kde jsou požadovány retardéry hoření bez halogenů, které nezpůsobují korozi měděných kontaktů. Další sloučeninou, kterou lze použít pro snížení hořlavosti je dibromstyren, který se účastní vytvrzující reakce. Dalším aditivem často používaným pro snížení hořlavosti nenasyčených polyesterových pryskyřic jsou fosfátové estery.<sup>1,5,7,16</sup>

#### **1.4.6 Povětrnostní odolnost nenasyčených polyesterových pryskyřic**

Nenasycené polyesterové pryskyřice dobře odolávají povětrnostním vlivům, některé výrobky z šedesátých let 20. století se stále používají. Jedná se například o námořní plavidla, potrubí a nádrže. Vlivem slunečního záření dochází k povrchovým změnám, z toho nejčastěji k odbarvení nebo žloutnutí. Dlouhodobou povrchovou erozí laminátů může dojít k odhalení vláken což má za následek výrazné snížení strukturální integrity laminátu. Absorpce vody negativně ovlivňuje mezifázovou vazbu mezi pryskyřicí a výztuží, ať už částicovou nebo vláknitou, a v dlouhodobém časovém horizontu způsobuje zhoršení mechanických vlastností. Nicméně, většina výrobků z nenasyčených polyesterových pryskyřic dosáhne po 3 až 5 letech rovnovážného stavu a pak už nedochází k významným změnám. U většině aplikací se na povrch nenasyčených polyesterových pryskyřic aplikuje dekorativní a ochranný lak, takzvaný gel coat, formulovaný z neopentylglykolu, který v kombinaci s UV stabilizátory zajišťuje dlouhodobou odolnost vůči poškození vlivem UV záření.<sup>1,5,7,16</sup>

#### **1.4.7 Využití nenasyčených polyesterových pryskyřic**

Nenasycené polyesterové pryskyřice se používají buď ve formě čisté pryskyřice nebo v kompozitních materiálech. Mezi důležité produkty na bázi nenasyčených polyesterových pryskyřic patří také odlévané předměty jako jsou knoflíky, rukojetě nožů a deštníku a zapouzdřené elektrotechnické součástky. Další využití samotných nenasyčených polyesterových pryskyřic je v nábytkových lacích. Největší využití nenasyčených polyesterových pryskyřic je v kombinaci s výztuží v kompozitních materiálech nebo s různými výplněmi například v betonu. Díly pro speciální vozidla na objednávku jako karavany a pracovní stroje se vyrábí ručně z nenasyčených polyesterových pryskyřic vyztužených skleněnými vlákny. Vnitřní vybavení automobilů, součásti motoru a spodky vozidel jsou vyráběny z nenasyčených polyesterových pryskyřic vyztužených přírodními nebo syntetickými vlákny. Z přírodních vláken se jako výztuž pro nenasyčené polyesterové pryskyřice používá juta, sisal, len, konopí, bavlna a další vlákna rostlinného původu. Nenasycené polyesterové pryskyřice s výplní se používají při opravách automobilů tmely. V elektrotechnickém průmyslu se používají lisované součásti vyrobené z SMC nebo BMC. Z nenasyčených polyesterových pryskyřic vyztužených skleněnými vlákny se vyrábí potrubí, nádrže a zařízení pro chemický průmysl a transport ropy. Důležité je, aby pro potrubí, nádrže a další zařízení byla použita vhodná nenasyčená polyesterová pryskyřice která odolává podmínkám daného prostředí. Skleněnými vlákny vyztužené nenasyčené polyesterové pryskyřice se také využívají pro výrobu člunů, jacht a rybářských lodí.<sup>1,5,7,16</sup>

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro nenasycené polyesterové pryskyřice syntetizované v experimentální části byly pro zjednodušení použity zkratky, které jsou vysvětleny v tabulce 1. Zkratkou UPET je obecně myšlena pryskyřice syntetizována z glykolyzátu PET v této diplomové práci.

Tabulka 1: zkratky pro syntetizované pryskyřice

UPET-MA	Pryskyřice z glykolyzátu PET a maleinanhydridu
UPET-FA	Pryskyřice z glykolyzátu PET a kyseliny fumarové
UPET-IA	Pryskyřice z glykolyzátu PET a kyseliny itakonové

### 2.1 Použité chemikálie a přístroje

#### 2.1.1 Chemikálie

V následující tabulce je uveden seznam chemikálií které byly použity v syntézách uvedených experimentální části.

Tabulka 2: Seznam použitých chemikálií

Název	Popis
Diethylenglykol	99 %, Thermo Fischer Scientific Chemicals
PET	Kusy modrých 1,5 l PET lahví modré barvy, nastříhané na čtverce s plochou 1 cm <sup>2</sup> , očištěné destilovanou vodou v ultrazvukové lázni a vysušené v sušárně
Maleinanhydrid	98 %+, Thermo Fischer Scientific Chemicals
Kyselina fumarová	99 %+, Loba Chemie Wien-Fischamend
Kyselina itakonová	99 %, Thermo Fischer Scientific Chemicals
Toluen	p.a., Lachner
Styren	99 %, stabilizován, Thermo Fischer Scientific Chemicals
Kyselina <i>p</i> -toluensulfonová	99 %, monohydrát, Thermo Fischer Scientific Chemicals
FASCAT 4201	dibutylcín oxid, PMC Group
hydrochinon	99,5 %+, Thermo Fischer Scientific Chemicals
VO_01	Ze zdrojů laboratoře
MEKP	Stachema, iniciátor pro nenasycenépolyesterové pryskyřice

### 2.1.2 NMR spektroskopie

<sup>1</sup>H NMR spektra byla měřena na přístroji Bruker Avance III 400 MHz nebo na přístroji Bruker Ascend 500 MHz. Vzorky byly připraveny odebráním a rozpuštěním přibližně 30 mg analyzované látky v 600 μl CDCl<sub>3</sub>. Všechny vzorky byly připraveny na vzduchu. Chemické posuny jsou určovány vůči tetramethylsilanu a spektra byla kalibrována na residuální <sup>1</sup>H v CDCl<sub>3</sub>.

### 2.1.3 Stanovení čísla kyselosti

Pro stanovení čísla kyselosti bylo odebráno z reakční směsi 0,5-0,7 g reakční směsi, která byla následně rozpuštěna v 25 ml chloroformu. Po rozpuštění byla provedena titrace roztokem 1 M KOH v methanolu na indikátor (fenolftalein) do změny zbarvení. Poté bylo ze spotřeby a navážky spočítáno číslo kyselosti dle rovnice 1.

Rovnice 1 Výpočet čísla kyselosti

$$\text{č. k.} = \frac{V \cdot 56,11 \cdot 0,5 \cdot f}{m}$$

č.k. – číslo kyselosti [mg KOH/100 g prys.], V – spotřeba titračního činidla, f – faktor titračního činidla, m – navážka pryskyřice

## 2.2 Glykolýza PET

Do čtyřhrdlé baňky o objemu 4000 ml bylo předloženo 400 g PET, 223 g diethylenglykolu a 0,5 FASCAT 4201. Baňka byla opatřena přístupem inertního plynu, míchadlem, chladičem, teploměrem a byla vložena do topného hnízda. Celá směs byla postupně zahřáta na 250 °C a při této teplotě byla udržována po dobu 4 hodin. Poté byl vzniklý glykolyzát PET částečně ochlazen, a před ztuhnutím převeden byl odebrán vzorek pro NMR spektroskopii, a glykolyzát PET byl převeden do zásobní nádoby.



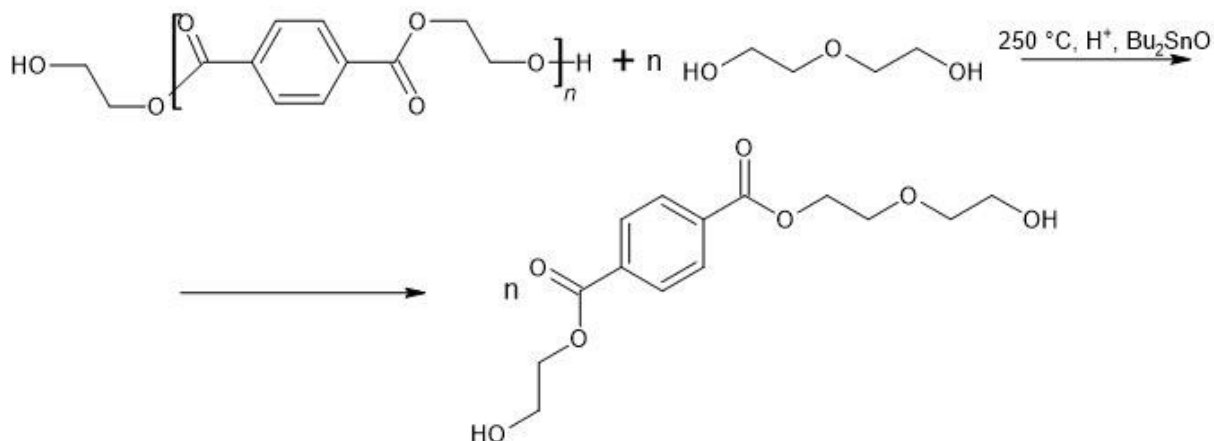


Schéma 9 - Glykolýza PET

## 2.3 Syntéza nenasyčených polyesterových pryskyřic

### 2.3.1 Syntéza UPET-MA

Do čtyřhrdlé baňky o objemu 1500 ml bylo předloženo 189,2 g glykolyzátu PET, 62,3 g maleinanhydridu, 0,25 g FASCAT 4201, 0,7 g kyseliny *p*-toluensulfonové a 0,05 g hydrochinonu. Baňka byla opatřena přístupem inertního plynu, míchadlem, nástavcem pro azeotropní destilaci s chladičem, teploměrem a byla vložena do topného hnízda. Do azeotropního nástavce byl předložen toluen. Reakční směs byla zahřáta na teplotu  $200\text{ }^\circ\text{C}$  a udržována při této teplotě. Jakmile začala reakční směs vřít bylo přidáno 5 ml toluenu, aby byla vznikající voda azeotropicky oddestilována. Množství předloženého toluenu v azeotropním nástavci bylo takové, že při jímání destilátu, to je vody, v azeotropním nástavci docházelo k přepadávání toluenu do reakční směsi a tím byly udržovány podmínky azeotropní destilace. Průběh reakce byl sledován měřením čísla kyselosti. Měření čísla kyselosti probíhalo v časech 0, 10, 30, 60 a 90, dokud nebylo číslo kyselosti rovno nebo nižší než 50. Po dosažení čísla kyselosti 50 nebo méně byl azeotropní nástavec vyměněn za vymrazovací past ponořenou v kapalném dusíku a ze směsi byly vakuovou destilací odstraněny všechny těkavé látky, kterými jsou toluen a voda. Po ukončení vakuové destilace byla do systému vložena inertní atmosféra a reakční směs byla ochlazená na teplotu  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . Po dosažení teploty  $120\text{ }^\circ\text{C}$  byl odebrán vzorek pro NMR spektroskopii a SEC a dále bylo za intenzivního míchání přidáno 117,5 g styrenu a 0,05 g hydrochinonu. Během intenzivního míchání docházelo k dalšímu chladnutí reakční směsi a rozpuštění vzniklého nenasyčené polyesteru ve styrenu. Po homogenizaci směsi byla vzniklá nenasyčená polyesterová pryskyřice převedena do skladovací nádoby.

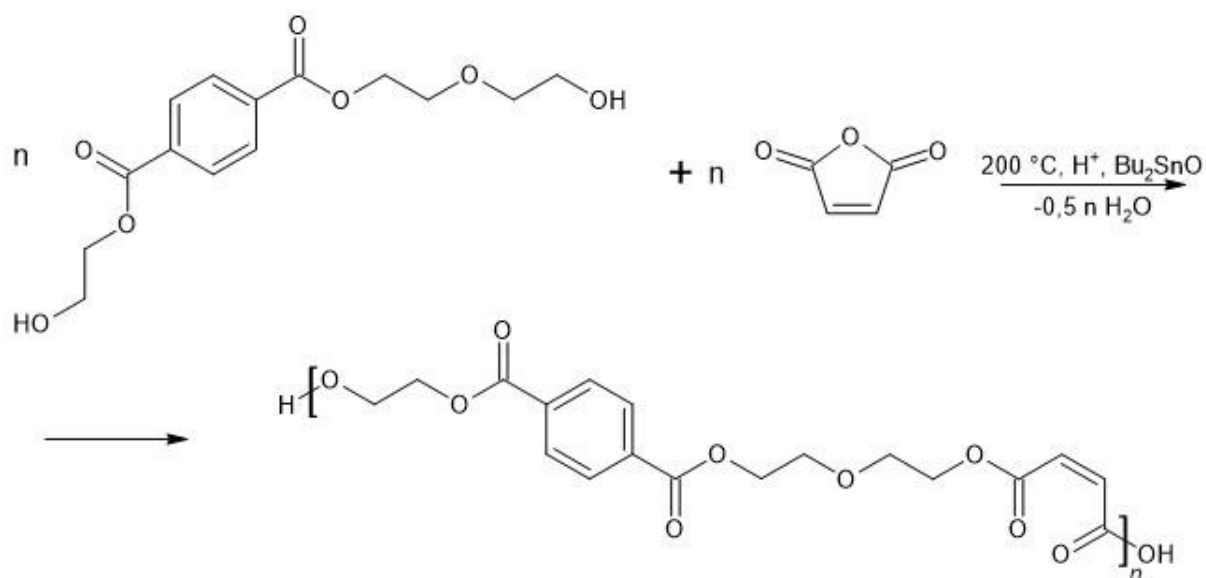


Schéma 10 – Syntéza UPET-MA

### 2.3.2 Syntéza UPET-FA

Do čtyřhrdlé baňky o objemu 1500 ml bylo předloženo 173,4 g glykolyzátu PET, 67,5 g kyseliny fumarové, 0,24 g FASCAT 4201, 0,6 g kyseliny *p*-toluensulfonové a 0,05 g hydrochinonu. Baňka byla opatřena přístupem inertního plynu, míchadlem, nástavcem pro azeotropní destilaci s chladičem, teploměrem a byla vložena do topného hnízda. Do azeotropního nástavce byl předložen toluen. Reakční směs byla zahřáta na teplotu  $190\text{ }^\circ\text{C}$  a udržována při této teplotě. Jakmile začala reakční směs vřít bylo přidáno 5 ml toluenu, aby byla vznikající voda azeotropicky oddestilována. Množství předloženého toluenu v azeotropním nástavci bylo takové, že při jímání destilátu, to je vody, v azeotropním nástavci docházelo k přepadávání toluenu do reakční směsi a tím byly udržovány podmínky azeotropní destilace. Průběh reakce byl sledován měřením čísla kyselosti. Měření čísla kyselosti probíhalo v časech 0, 10, 30, 60 a pak každých 30 minut, dokud nebylo číslo kyselosti rovno nebo nižší než 50. Po dosažení čísla kyselosti 50 nebo méně byl azeotropní nástavec vyměněn za vymrazovací past ponořenou v kapalném dusíku a ze směsi byly vakuovou destilací odstraněny všechny těkavé látky, kterými jsou toluen a voda. Po ukončení vakuové destilace byla do systému vložena inertní atmosféra a reakční směs byla ochlazená na teplotu  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . Po dosažení teploty  $120\text{ }^\circ\text{C}$  byl odebrán vzorek pro NMR spektroskopii a SEC a dále bylo za intenzivního míchání přidáno 100,0 g styrenu a 0,05 g hydrochinonu. Během intenzivního míchání docházelo k dalšímu chladnutí reakční směsi a rozpuštění vzniklého nenasycené polyesteru ve styrenu. Po homogenizaci směsi byla vzniklá nenasycená polyesterová pryskyřice převedena do skladovací nádoby.

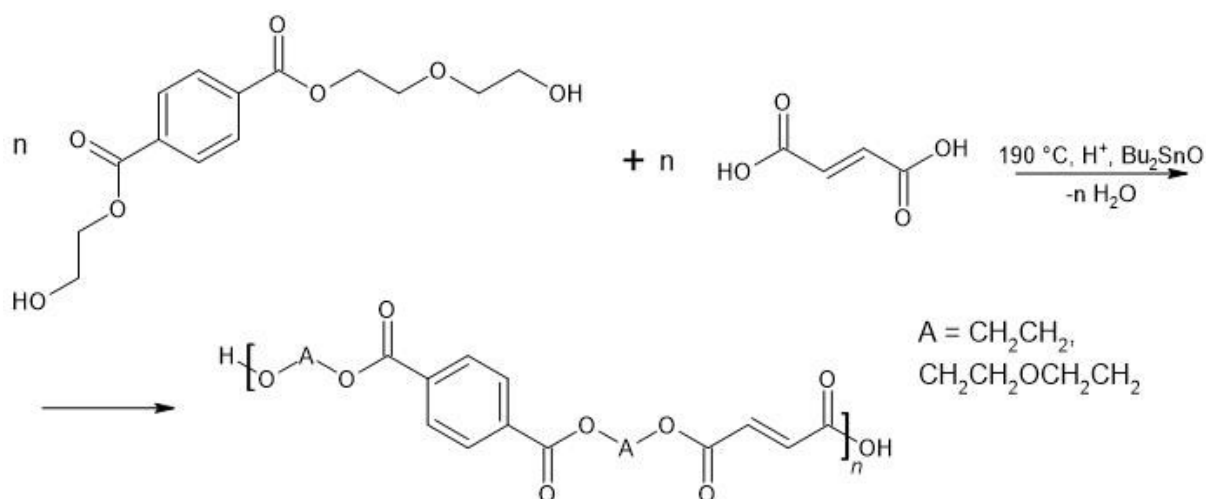


Schéma 11 – Syntéza UPET-FA

### 2.3.3 Syntéza UPET-IA

Do čtyřhrdlé baňky o objemu 1500 ml bylo předloženo 180,0 g glykolyzátu PET, 72 g kyseliny itakonové, 0,24 g FASCAT 4201, 0,6 g kyseliny *p*-toluensulfonové a 0,5 g hydrochinonu. Baňka byla opatřena přístupem inertního plynu, míchadlem, nástavcem pro azeotropní destilaci s chladičem, teploměrem a byla vložena do topného hnízda. Do azeotropního nástavce byl předložen toluen. Reakční směs byla zahřáta na teplotu 160 °C a udržována při této teplotě. Jakmile začala reakční směs vřít bylo přidáno 5 ml toluenu, aby byla vznikající voda azeotropicky oddestilována. Množství předloženého toluenu v azeotropním nástavci bylo takové, že při jímání destilátu, to je vody, v azeotropním nástavci docházelo k přepadávání toluenu do reakční směsi a tím byly udržovány podmínky azeotropní destilace. Průběh reakce byl sledován měřením čísla kyselosti. Měření čísla kyselosti probíhalo v časech 0, 10, 30, 60 a pak každých 30 minut, dokud nebylo číslo kyselosti rovno nebo nižší než 50. Po dosažení čísla kyselosti 50 nebo méně byl azeotropní nástavec vyměněn za vymrazovací past ponořenou v kapalném dusíku a ze směsi byly vakuovou destilací odstraněny všechny těkavé látky, kterými jsou toluen a voda. Po ukončení vakuové destilace byla do systému vložena inertní atmosféra a reakční směs byla ochlazená na teplotu 120 °C. Po dosažení teploty 120 °C byl odebrán vzorek pro NMR spektroskopii a SEC a dále bylo za intenzivního míchání přidáno 62,5 g styrenu. Během intenzivního míchání docházelo k dalšímu chladnutí reakční směsi a rozpuštění vzniklého nenasyceného polyesteru ve styrenu. Po homogenizaci směsi byla vzniklá nenasycená polyesterová pryskyřice převedena do skladovací nádoby.

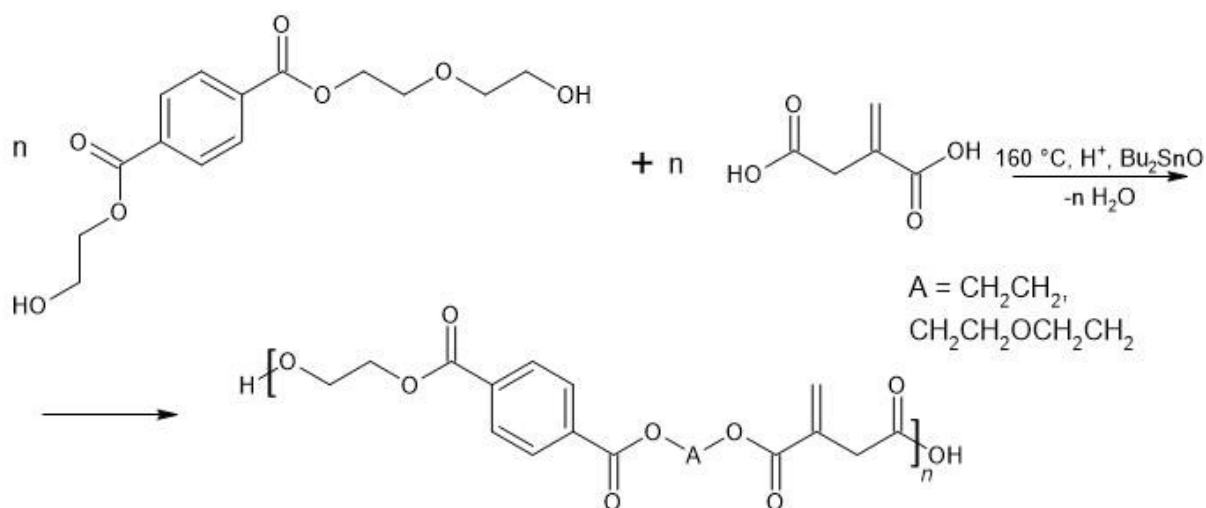


Schéma 12 – Syntéza UPET-IA

## 2.4 Vytvrzování UP

Do centrifugační zkušavky o objemu 50 ml byly předloženy navážky pryskyřice, styrenu a katalyzátoru VO\_01 dle tabulky 3 a vše bylo intenzivně promícháno. Po promíchání byl mikropipetou přidán iniciátor MEKP do centrifugační zkušavky, vše znovu promíseno a vloženo do odstředivky. Centrifugační zkušavky byly v odstředivce po dobu dvou minut při 2000 otáčkách za minutu, aby došlo k odplynění.

Tabulka 3: Navážky chemikálií pro vytvrzování UPET

Název	Pryskyřice [g]	Styren [g]	VO_01 [g]	MEKP [μl]
UPET-MA	30	6	0,037	150
UPET-FA	30	6	0,037	150
UPET-IA	22,5	7,5	0,028	125

Po odplynění byl obsah centrifugační zkušavky převeden do silikonových forem zkušebních tělísek. Vytvrzení bylo provedeno nejdříve po dobu 24 hodin při laboratorní teplotě a následně byly formy s pryskyřicí přemístěny do sušárny a dotvrzeny. Dotvrzování probíhalo první hodinu při teplotě 50 °C, druhou hodinu při teplotě 70 °C a třetí hodinu při teplotě 90 °C. Po uplynutí třetí hodiny byla sušárna vypnuta a dotvrzená zkušební tělíska se nechaly volně vychladnout na laboratorní teplotu před vyjmutím z forem. Celkem bylo tímto způsobem vyrobeno 41 zkušebních tělísek z každé připravené pryskyřice, z toho 10 pro tahovou zkoušku,

10 pro ohybovou zkoušku, 10 pro tlakovou zkoušku, 10 pro zkoušku rázové houževnatosti metodou Charpy a 1 pro DMA. Tělíska pro tlakovou zkoušku jsou válcovitého tvaru s průměrem 12 mm a výškou 20 mm. Pro zkoušky v tahu byly připraveny tělíska ve tvaru takzvané psí kosti o celkové délce 47,5 mm a v oblasti úchytu měla šířku 15 mm a v zúžené oblasti mají o délce 12,5 mm mají tloušťku 5 mm. Výška tělísek o tvaru psí kosti byla 2 mm. Pro zkoušky rázové houževnatosti, ohybu a DMA byly připraveny kvádrová tělíska o délce 50 mm, šířce 6 mm a výšce 3 mm. Tělíska ve tvaru psí kosti byla o celkové délce 47,5 mm a v oblasti úchytu měla šířku 15 mm a v zúžené oblasti mají o délce 12,5 mm mají tloušťku 5 mm. Výška tělísek o tvaru psí kosti mají výšku 2 mm.

## **2.5 Zkoušky mechanických vlastností UPET**

Zkoušky v mechanických vlastností v tahu, ohybu a tlaku byly provedeny na přístroji Shimadzu AGS-50kNX. Rázová houževnatost metodou Charpy byla měřena na přístroji Shenzhen Wance Testing Machine Co. DMA bylo provedeno na přístroji Netzsch DMA 303 Eplexor. Tělíska pro zkoušky mechanických vlastností v tlaku byla zabroušena tak, aby vrchní a spodní strana nebyla vypouklá nebo konkávní a docházelo k správnému styku s rukojetmi měřicího přístroje. Tělíska pro DMA byla také byla zabroušena tak, aby strany byly ploché.

### **2.5.1 Zkouška pevnosti v tahu**

Zkušební tělíska byly označeny čísly 1 až 10 a byly přesně zaznamenány jejich rozměry pomocí posuvného měřítka. Po upevnění do rukojetí byly zkušební tělíska namáhána rychlostí  $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  dokud nedošlo k lomu. Vzdálenost rukojetí byla nastavena na 30 mm.

### **2.5.2 Zkouška pevnosti v ohybu**

Zkušební tělíska byly označeny čísly 1 až 10 a byly přesně zaznamenány jejich rozměry pomocí posuvného měřítka. Po upevnění do rukojetí byly zkušební tělíska namáhána rychlostí  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  dokud nedošlo k lomu nebo deformaci 30 mm. Rozpětí podpor bylo nastaveno na 40 mm.

### **2.5.3 Zkouška pevnosti v tlaku**

Zkušební tělíska byly označeny čísly 1 až 10 a byly přesně zaznamenány jejich rozměry pomocí posuvného měřítka. Po upevnění do rukojetí byly zkušební tělíska namáhána rychlostí  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  dokud nedošlo k lomu nebo deformaci 10 mm.

#### **2.5.4 Rázová houževnatost Charpy**

Zkušební tělíska byly označeny čísly 1 až 10 a byly přesně zaznamenány jejich rozměry pomocí posuvného měřítka. Vzdálenost podpěr byla nastavena na 40 mm. Stanovení rázových vlastností bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 179 na přístroji Shenzhen Wance Testing Machine Co.

#### **2.5.5 Dynamická mechanická analýza**

Do měřicí cely byl umístěn vzorek a byl nastaven režim měření. Zkouška proběhla v teplotním rozsahu  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  až  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  s rychlostí ohřevu  $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  a měření probíhalo při frekvenci 1 Hz v nosníku Single Cantilever 17 mm Titanium/Steel.

## 3 DISKUZE

### 3.1 Syntéza glykolyzátu PET a nenasycených polyesterů UPET

V rámci diplomové práce byly syntetizovány tři nenasycené polyesterové pryskyřice, lišící se použitou nenasycenou dikarboxylovou kyselinou. Poměr výchozích látek byl zvolen tak, aby ve vzniklé pryskyřici byl stejný počet ethylenglykolových, diethylenglykolových, tereftalátových a nenasycených stavebních jednotek. Byly použity kyselina maleinová ve formě maleinanhydridu, kyselina fumarová a kyselina itakonová. Místo samotného diolu a nasycené dikarboxylové kyseliny byl pro syntézu pryskyřic použit glykolyzát PET, který byl získán glykolýzou PET lahví. Použitím glykolyzátu PET se do struktury pryskyřice zabudovávají tereftalátové skupiny. Pryskyřice obsahující tereftalátovou skupinu mají obvykle lepší mechanické vlastnosti než pryskyřice vycházející z ftalanhydridu. Další výhodou glykolyzátu PET je, že se tímto způsobem zpracují odpadní PET lahve. Glykolýzu PET lze provést různými glykoly. V této práci byl použit diethylenglykol. Diethylenglykol byl vybrán protože plastifikuje vzniklou pryskyřici, aby nebyla příliš křehká a dále má poměrně vysoký bod varu (244,8 °C) a proto může glykolýza probíhat při vysokých teplotách, které dosahují až 250 °C. Při těchto teplotách diethylenglykol snáze proniká nerozpuštěným PET a dochází k rychlejší degradaci PET. Glykolýzou PET vzniká směs produktů. Kromě oligomeru uvedeného na schématu 9, může obsahovat i vyšší oligomery, volný ethylenglykol a diethylenglykol. Různorodé složení směsi neovlivňuje vlastnosti pryskyřice, protože v průběhu polykondenzace může glykolýza pokračovat a vedlejšími reakcemi dochází k další redistribuci tereftalátových skupin do vznikajícího polyesteru. Jelikož byly pro glykolýzu PET použity modré lahve, byl i vzniklý glykolyzát modrý. Glykolyzát PET se po delší době při laboratorní teplotu změní na lepkavou pevnou látku. Zahřátím se glykolyzát PET změní opět na viskózní kapalinu.

### 3.2 Syntéza UPET

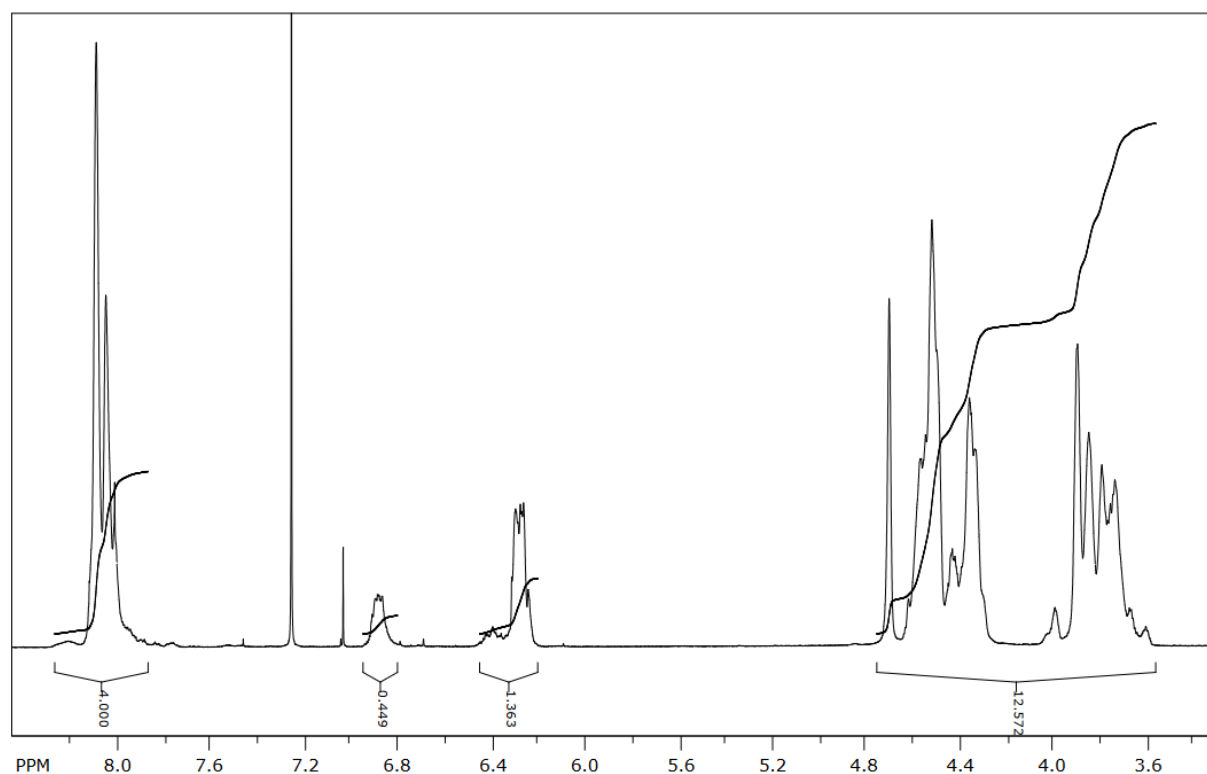
Pro syntézu UPET byl glykolyzát navažován vždy v kapalné formě po ohřátí ve vroucí vodní lázni. Syntéza nenasycených polyesterových pryskyřic UPET byla provedena vždy v toluenovém roztoku. Toluén se do reakční směsi přidává až po roztavení reakční směsi, kdy začne v azeotropním nástavci kondenzovat první kapka vody, protože kyselina itakonová je nerozpustná v toluenu a nevznikala by homogenní směs. V průběhu polykondenzace vznikala voda, kterou bylo potřeba odvádět z reakční směsi, jelikož se jedná o rovnovážnou reakci. Voda byla z reakce odstraňována azeotropní destilací s toluenem. Voda tvoří s toluenem azeotrop o bodu varu 84,1 °C. Po syntéze byly všechny syntetizované pryskyřice naředěny styrenem a dále byl přidán hydrochinon aby nedošlo ke gelaci pryskyřice v průběhu uskladnění. V tabulce 4

lze vidět přehled syntetizovaných UPET, čísla kyselosti kdy byla reakce ukončena, délku reakce a molekulové hmotnosti  $M_n$  a  $M_w$ . Z molekulových hmotností  $M_n$  byl odhadnut polymerační stupeň jednotlivých pryskyřic.  $P_n$  UPET-MA je ~16, UPET FA je 28 a UPET-IA 20.

Tabulka 4: Syntetizované pryskyřice UPET

pryskyřice	č.k. [mg KOH/100 g prys.]	$M_n$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_w$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	Đ [-]	délka reakce [min]
UPET-MA	48	1476	4033	2,73	90
UPET-FA	46	2726	6543	2,4	180
UPET-IA	49	1920	3907	2,03	330

První syntetizovanou nenasycenou polyesterovou pryskyřicí v této diplomové práci byla UPET-MA vycházející z maleinanhydridu. Kvůli vysoké reaktivitě maleinanhydridu a vyšší teplotě (200 °C) bylo dosaženo čísla kyselosti pod 50 již po 90 minutách od začátku reakce. Číslo kyselosti a molární hmotnosti získané z SEC jsou uvedeny v tabulce 4. UPET-MA má z připravených pryskyřic nejvyšší polydisperzitu, a nejnižší molekulové hmotnosti  $M_n$  (1476 g·mol<sup>-1</sup>) a  $M_w$  (4033 g·mol<sup>-1</sup>).

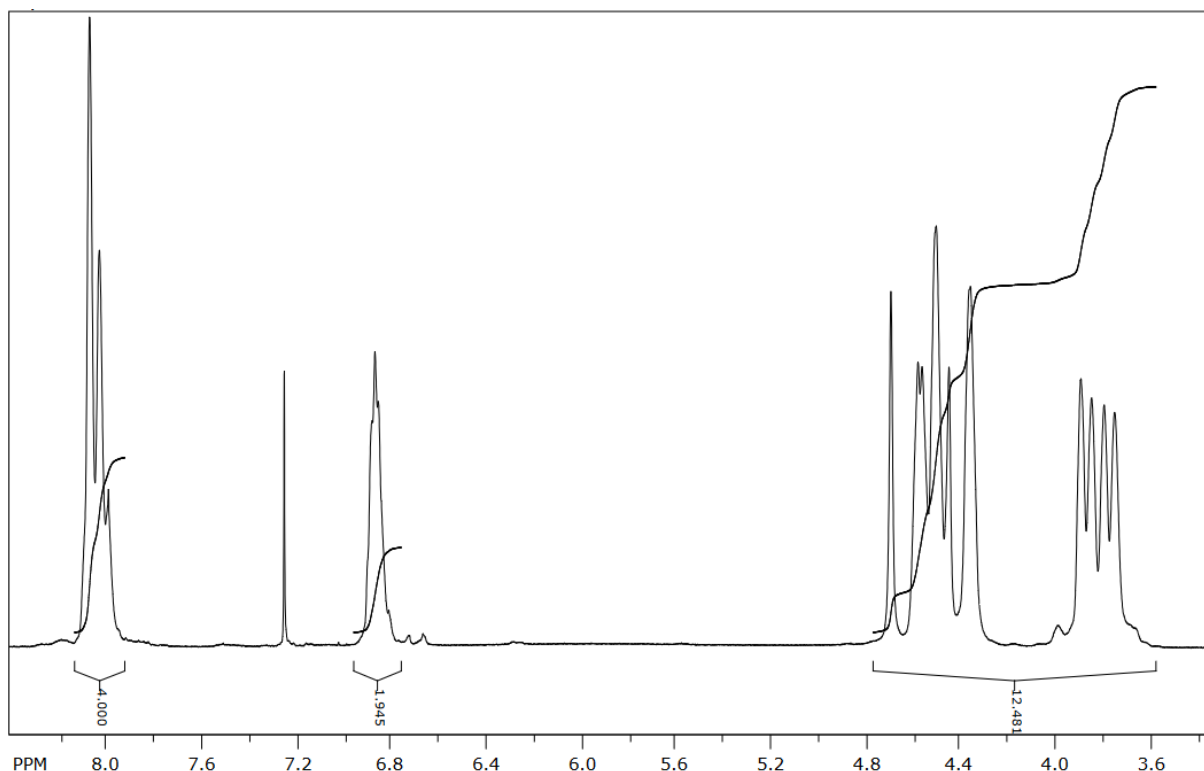


Obrázek 8: <sup>1</sup>H NMR spektrum UPET-MA



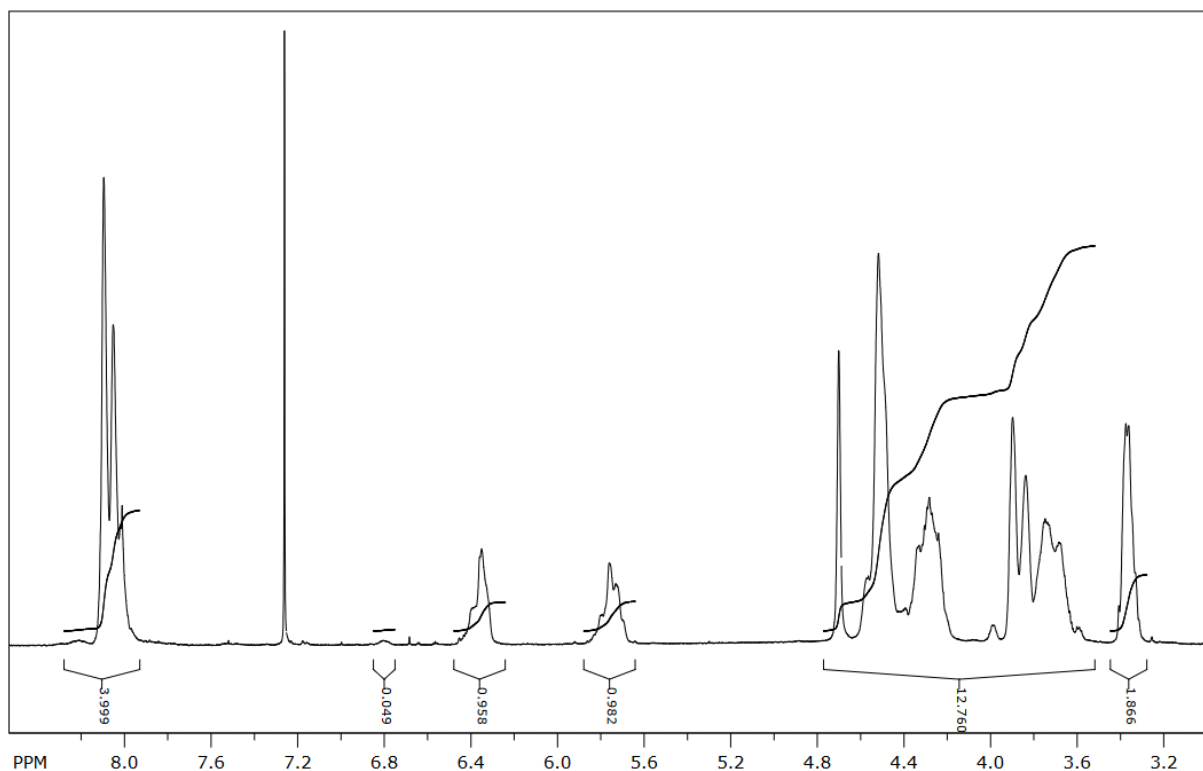
Na obrázku 8 je uvedeno NMR spektrum připraveného polyesteru UPET-MA. V oblasti 8 až 8,4 ppm se nachází multiplet odpovídající aromatické části polyesteru, neboli tereftalátovým skupinám. Signál 6,3 ppm je typický pro vinylovou skupinu maleinátu. Signál 6,9 ppm byl přiřazen CH skupinám fumarátu. Z poměru integrálních intenzit signálů 6,9 a 6,3 ppm lze stanovit že izomerizace maleinátu na fumarátu proběhla pouze z 25 %. Nízká míra izomerizace je důsledkem malého sterického efektu diethylenglykolu a ethylenglykolu z glykolyzátu PET. V oblasti 3,6 až 4,8 ppm jsou signály odpovídající methylenovým skupinám ethylenglykolu a diethylenglykolu. Vyšší polydisperzita může také znamenat že došlo k rozvětvení řetězců vedlejšími reakcemi. Suma integrálních intenzit signálů 6,3 a 6,9 ppm by měla dávat hodnotu 2, ale je nižší. To dále nasvědčuje tomu, že mohlo docházet k větvení řetězce skrze Ordeltovu reakci.

Dalším syntetizovaným polyesterem byl UPET-FA, vycházející z glykolyzátu PET a kyseliny fumarové. Použitím této kyseliny se eliminuje negativní vliv ethylenglykolu a diethylenglykolu na *cis-trans* izomerizace maleinátu. Syntéza UPET-FA byla delší, protože kyselina fumarová je méně reaktivní než maleinanhydrid a reakce byla prováděna při teplotě pouze 190 °C, protože při vyšších teplotách dochází k sublimaci kyseliny fumarové, což by negativně ovlivnilo rovnováhu reakce. Při vyšších teplotách může také docházet k dehydrataci kyseliny fumarové na maleinanhydrid. Delší čas reakce vede k rovnoměrnější distribuci molekulových hmotností a polydisperzita je nižší. Vyšší molekulová hmotnost může také mít pozitivní vliv na

Obrázek 9: <sup>1</sup>H NMR spektrum UPET-FA

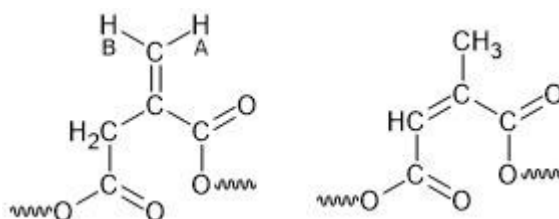
NMR spektrum polyesteru UPET-FA je uvedeno na obrázku 9. NMR spektrum potvrzuje že nedošlo k izomerizaci na maleinát, ve spektru je pouze signál 6,9 ppm, který odpovídá vodíkům na dvojné vazbě fumarátové skupiny. Podobně jako u UPET-MA série signálů v oblasti chemického posunu 8 ppm odpovídá aromatické části molekuly a signály v oblasti 3,6 až 4,8 ppm jsou signály methylenových skupin ethylenglykolu a diethylenglykolu.

Poslední syntetizovaným polyesterem v této diplomové práci byl UPET-IA, vycházející z glykolyzátu PET a kyseliny itakonové. Syntéza UPET-IA byla časově nejdělsí. Při syntéze bylo potřeba udržovat teplotu 160 °C. Při vyšších teplotách by totiž mohlo docházet k nežádoucí izomerizaci itakonátu na mesakonát. Podobně jako u syntézy UPET-FA je potřeba odstranit větší množství vody z reakční směsi než u syntézy UPET-MA.



Obrázek 10:  $^1\text{H}$  NMR spektrum UPET-IA

Na NMR spektru UPET-IA (Obr. 10) jsou typické signály v oblasti 8 ppm odpovídající tereftalátovým skupinám. Signály 5,9 ppm a 6,4 ppm odpovídají vodíkům na methylenové skupině itakonátu, konkrétně signál 6,4 ppm odpovídá vodíku A na obrázku 11 a signál 5,9 ppm odpovídá vodíku B. Signál 6,8 ppm byl přiřazen vodíku na dvojně vazbě v mesakonátu a potvrzuje že v malé míře (~5 %) dochází k nežádoucí izomerizaci itakonátu na mesakonát. V oblasti 3,6 až 4,8 ppm jsou signály methylenových skupin ethylenglykolu a diethylenglykolu. Signál 3,4 ppm byl přiřazen methylenové skupině itakonátu.

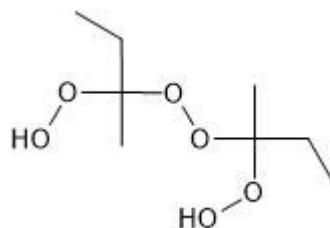


Obrázek 11: Itakonát a mesakonát

### 3.3 Vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic UPET

Po syntéze byly nenasyčené polyesterové roztoky rozpuštěny ve styrenu. V případě UPET-IA byl připraven roztok obsahující 20 hm. % styrenu a v případě UPET-IA a UPET-MA byl připraven roztok obsahující 30 hm. % styrenu. Obsah styrenu v pryskyřici byl zvolen tak, aby zůstal

roztok stabilní a nedocházelo k separaci fází. Při vyšších koncentracích styrenu by docházelo k separaci fází styren-pryskyřice, čímž by mnohonásobně narostla viskozita pryskyřice a špatně by se zpracovávala, v krajním případě by mohlo dojít ke gelaci pryskyřice a byla by nepoužitelná. Připravené nenasycené polyesterové pryskyřice UPET byly před vytvrzením dále naředěny tak, aby obsah styrenu byl 40 hm. %. Pro vytvrzení byl vybrán jako iniciátor methylethylketonperoxid, zkráceně MEKP. Katalyzátorem vytvrzování byl komplex vanadylu,  $[VO(O_2P(OBu)_2)_2]$ , jehož struktura a syntéza je blíže popsána v článku v literatuře<sup>24</sup>. Důležitým krokem před vytvrzením pryskyřic bylo odplynění, které bylo provedeno v centrifuze. Odplynění bylo provedeno aby nezůstaly v pryskyřici vzduchové bubliny, které by působily jako nejslabší místa v tělesu a při zkouškách mechanických vlastností by negativně ovlivňovaly výsledky. Vlivem tohoto defektu by docházelo k lomu dříve, než v případě správně vytvrzené homogenní pryskyřice. Pryskyřice byly vytvrzovány v silikonových formách, prvních 24 hodin byly vytvrzovány při laboratorní teplotě na vzduchu a dále dotvrzeny při zvýšené teplotě v sušárně. Dotvrzení při zvýšené teplotě zaručuje nejvyšší možné zesítnění a homogenitu materiálů. V průběhu vytvrzování došlo ke smrštění. Vytvrzená tělíska z UPET-MA byla na dotek lepkavá. UPET-IA a UPET-FA nebyla po vytvrzení na dotek lepkavá. Po vytvrzení si pryskyřice zachovala modrou barvu z původních PET lahví.



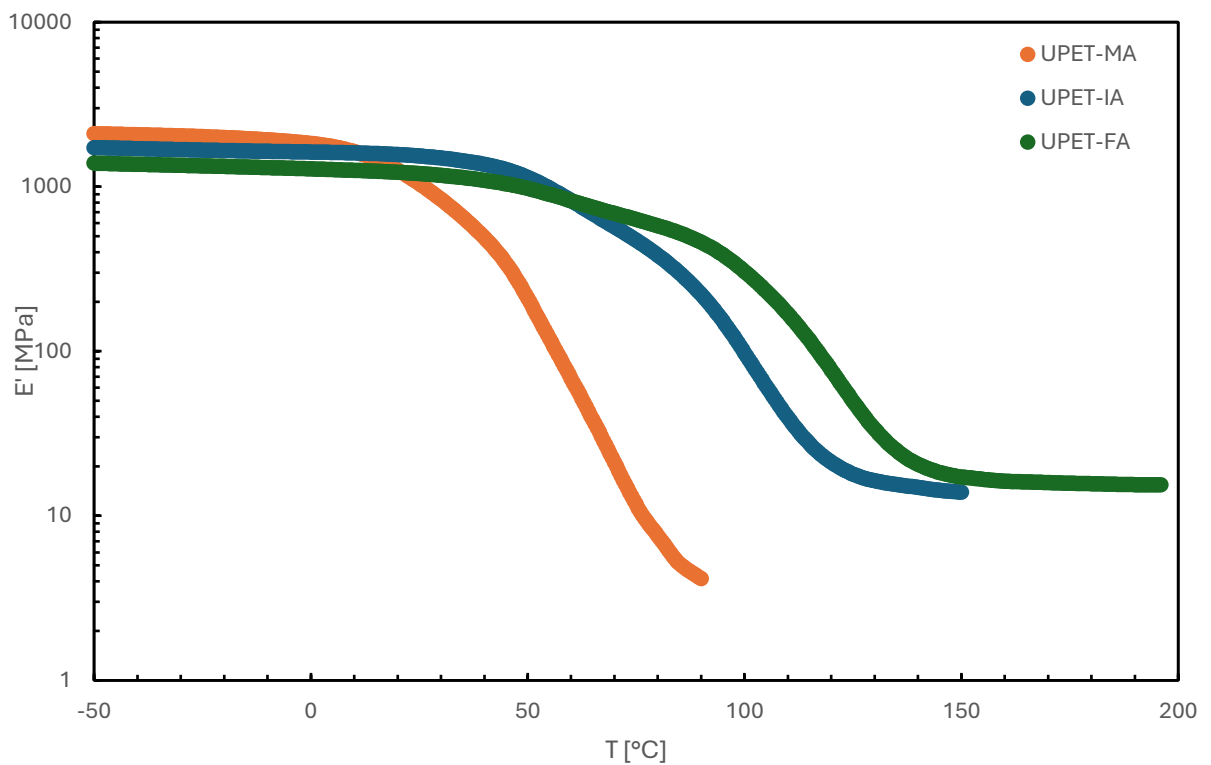
Obrázek 12: Methylethylketonperoxid

### 3.4 Mechanické vlastnosti

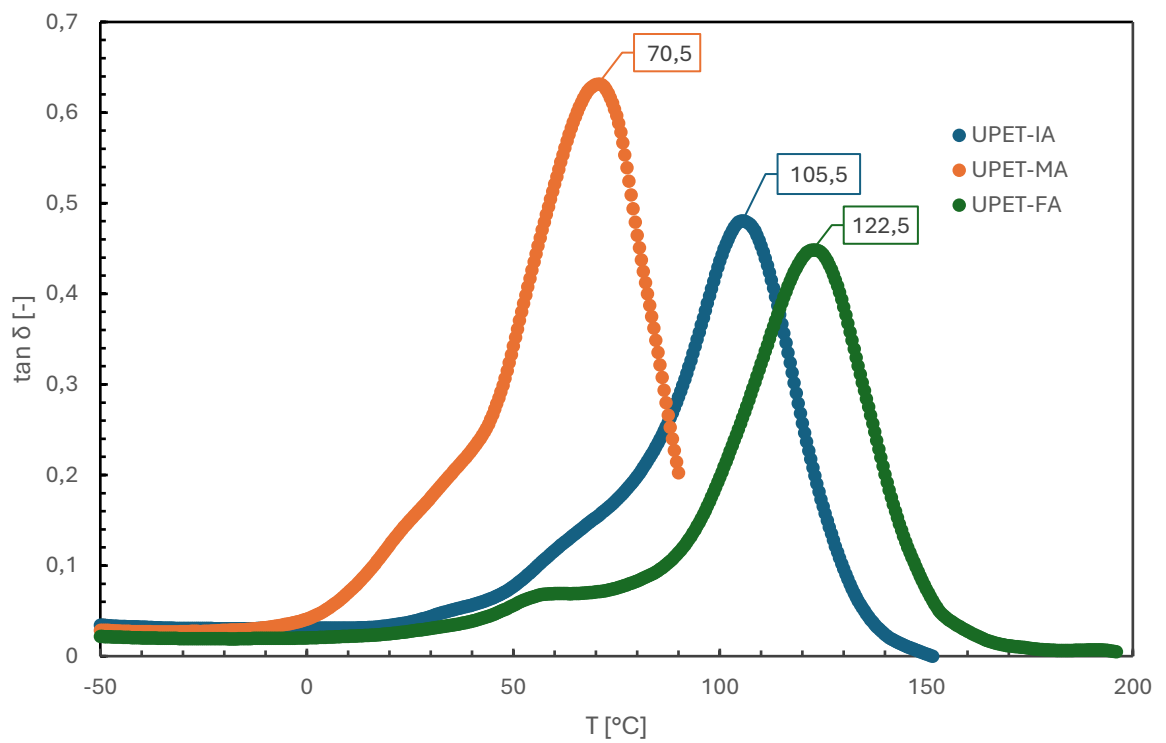
#### 3.4.1 Dynamická mechanická analýza

Dynamická mechanická analýza (zkráceně DMA) byla provedena pro všechny tři vytvrzené pryskyřice v teplotním rozsahu -60 až 200 °C. Vzhledem k rozměrům zkušebního tělíska byl vybrán jednobodový vetknutý nosník, kdy dochází k namáhání vzorku na jednom konci tělíska. Z DMA byl získán elastický modul pružnosti  $E'$  a ztrátový faktor  $\tan \delta$  jako funkce teploty. Elastický modul pružnosti  $E'$  je mírou energie přijaté materiálem a uchované v materiálu v průběhu jednoho cyklu namáhání. Vyšší elastický modul pružnosti znamená dobré intramolekulární a intermolekulární vazby a pevnější vazby. Ztrátový faktor  $\tan \delta$  vyjadřuje energetické ztráty v průběhu jednoho cyklu namáhání. Při měření UPET-MA došlo k prasknutí

tělíska a měření muselo být ukončeno předčasně při 90 °C. Dynamická mechanická analýza UPET-IA byla ukončena při 150 °C protože deformace dále nebyla vratná.



Graf 1 – Závislost elastickeho modulu pružnosti  $E'$  na teplotě



Graf 2 – Ztrátový faktor  $\tan \delta$  jako funkce teploty

Na grafu 1 je vynesena elastický modul pružnosti jako funkce teploty. Cis-konfigurace maleinátu v UPET-MA s vysokou sterickou zábranou snižuje intermolekulární a intramolekulární interakce. Od teploty 10 °C dochází k rychlému poklesu elastického modulu pružnosti s rostoucí teplotou. Ale při nižších teplotách než 10 °C má pryskyřice UPET-MA lepší elastický modul pružnosti než UPET-IA a UPET-FA. Elastický modul pružnosti pryskyřice UPET-IA je do teploty 60 °C vyšší než UPET-FA, ovšem s rostoucí teplotou klesá strměji než v případě UPET-FA. Trans-konfigurace fumarátové skupiny má za důsledek kompaktnější polymerní síť.

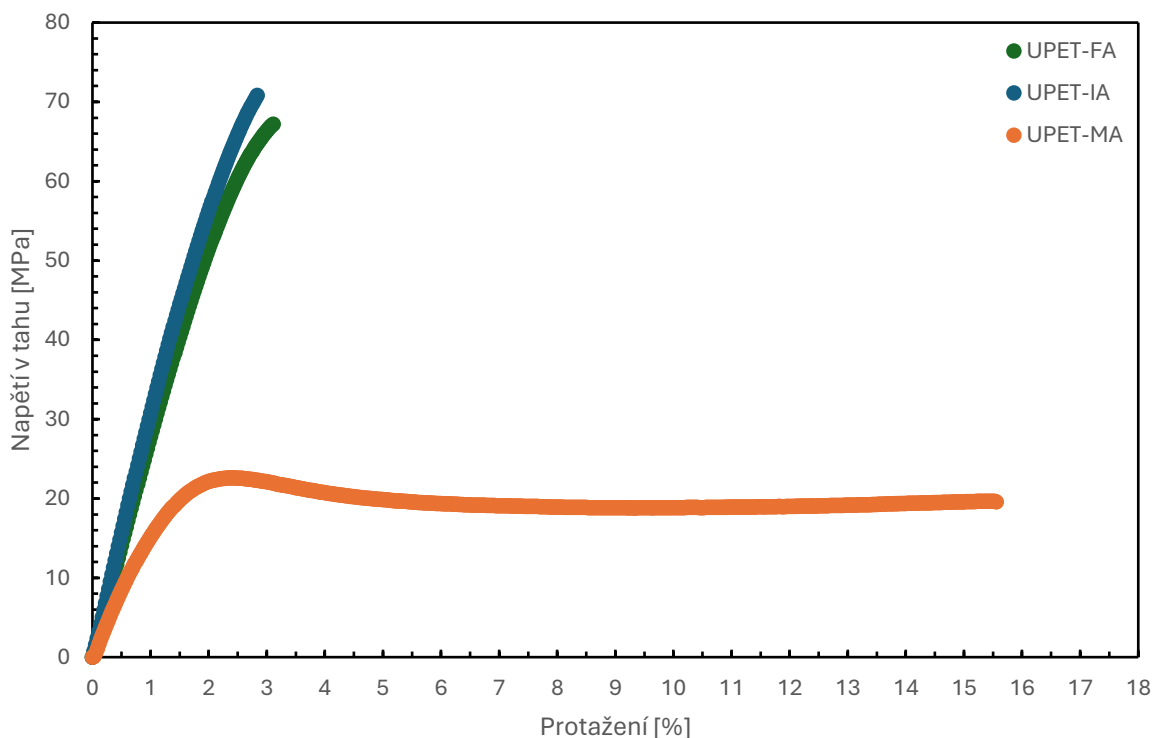
Z grafu 2, na kterém je ztrátový faktor  $\tan \delta$  vynesena jako funkce teploty lze určit teplotu skelného přechodu pro všechny vytvrzené pryskyřice UPET. Vrchol jednotlivých píků odpovídá teplotě skelného přechodu  $T_g$  pro danou vytvrzenou pryskyřici. Nejnižší teplotu skelného přechodu poskytuje pryskyřice UPET-MA a to 70,5 °C, což odpovídá skutečnosti že mezi řetězci nenasyceného polyesteru jsou delší polystyrenové úseky a konečná polymerní síť má nízkou hustotu zesílení a deformace bude více elastická. Širší a asymetrický pík pryskyřice UPET-IA, s vrcholem při 105,5 °C, naznačuje vyšší hustotu polymerní sítě a heterogenní polymerní síť. Pík vytvrzené pryskyřice UPET-FA byl pozorován při teplotě 122,5 °C, což znamená že v UPET-FA jsou silnější intermolekulární a intramolekulární vazby než v UPET-IA a UPET-MA. Kromě fázové změny ze skelného do kaučukovitého stavu dochází také k dalšímu teplotnímu přechodu ve skelném stavu. K tomuto sekundárnímu přechodu dochází protože vytvrzená pryskyřice není dokonale homogenní a jedná se o proces v doménách homopolymerního polystyrenu. Tyto domény s větší koncentrací styrenu zlepšují rázové vlastnosti vytvrzené pryskyřice. Tento přechod je nejvíce pozorován na křivce pryskyřice UPET-FA v grafu 1 s vrcholem při teplotě 59 °C, ale probíhá ve všech třech pryskyřicích. Z tohoto důvodu lze uvažovat že pryskyřice UPET-FA tvoří v průběhu vytvrzování tvoří alternující kopolymer, kdy se střídají fumarátové a styrenové skupiny, dokud příliš neklesne koncentrace fumarátových skupin a dochází k tvorbě homopolymerních polystyrenových bloků na konci polymerní sítě. Tvorba domén styrenu ale může být pozitivní a zlepšovat rázovou houževnatost a zvyšovat teplotu skelného přechodu. Domény styrenu vznikají z důvodu opačné polaroty rozpouštědla a pryskyřice, styren je nepolární a pryskyřice je mírně polární a s rostoucí molekulovou hmotností během vytvrzování se snižuje rozpustnost pryskyřice ve styrenu.

### 3.4.2 Zkoušky mechanických vlastností

Na sérii připravených pryskyřic byly provedeny zkoušky mechanických vlastností v tahu, ohybu a tlaku. Shrnutí výsledků jsou uvedena v tabulce 5. Závislosti napětí na deformaci jsou vyneseny v grafech 3-5.

Tabulka 5 – Výsledky zkoušek mechanických vlastností

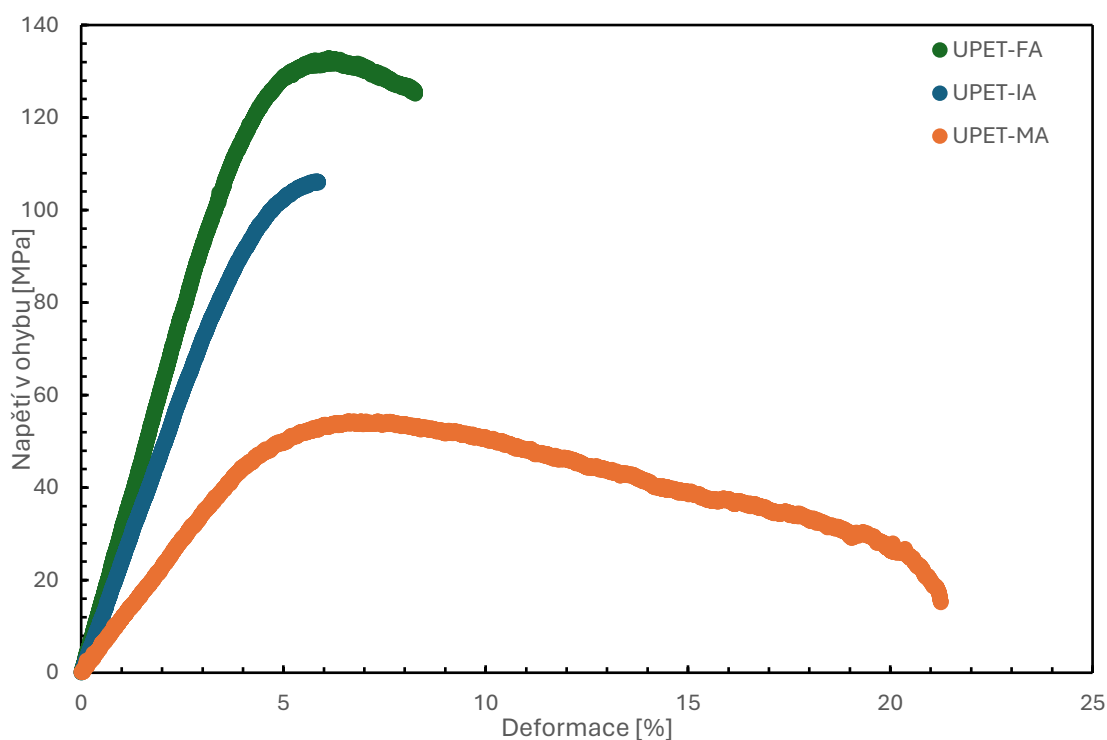
	UPET-MA	UPET-FA	UPET-IA
Modul pružnosti v tahu [MPa]	1630±140	2850±150	3050±220
Mez pevnosti v tahu [Mpa]	22,1±2,5	65,2±3,8	69,6±5,7
Protažení při porušení [%]	17,1±2,1	3,3±0,7	3,2±0,4
Modul pružnosti v ohybu [Mpa]	1050±110	2950±180	2260±200
Mez pevnosti v ohybu [Mpa]	51,5±4,5	135±2,7	107±7,3
Deformace při porušení [%]	>20	7,0±0,9	6,0±1,1
Modul pružnosti v tlaku [Mpa]	1790±140	1880±210	1810±110
Mez kluzu [Mpa]	92,6±7,2	103,1±2,9	106,4±3,9
Mez pevnosti v tlaku [Mpa]	208±21,4	253±19,8	131±23,6
Stlačení při porušení [%]	56,6±1,7	46,7±1,7	31,4±3,5



Graf 3 – Tahová zkouška

Při namáhání v tahu se vytvrzené pryskyřice UPET-IA a UPET-FA chovaly jako křehké materiály, kdy při malých deformacích strmě narůstalo napětí v tahu a na pracovní křivce se

nenachází mez kluzu v tahu. Protažení při porušení v tahu UPET-IA a UPET-FA je téměř shodné v tahu vykazuje vyšší pevnost než ostatní pryskyřice ale v porovnání s UPET-FA je rozdíl v mezi pevnosti malý. K porušení UPET-FA a UPET-IA dochází při téměř stejném protažení ~3,2 %. Mez pružnosti v tahu, do kdy je deformace elastická, byla přibližně pro UPET-IA 20 MPa a pro UPET-FA 16 MPa. Vytvrzená pryskyřice UPET-MA je v tahu měkký ale houževnatý materiál, s nízkou mezí pružnosti v tahu okolo 6 MPa, ale praská až za mezí kluzu v tahu (~23 MPa) v oblasti plastické deformace. Mez kluzu v tahu UPET-MA dosahuje při protažení ~2 % pak napětí mírně klesne a dochází k protahování vzorku až do lomu při téměř konstantním napětí a k lomu dojde až při protažení ~17 %.

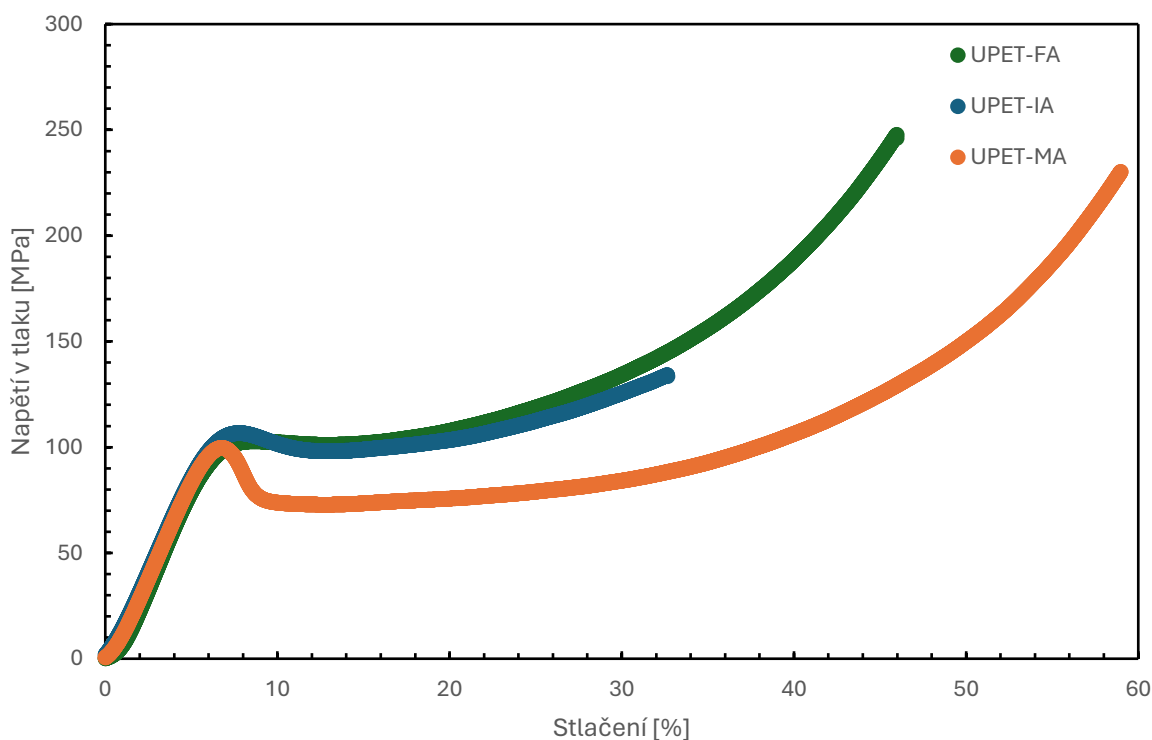


Graf 4 – Ohybová zkouška

V ohybových zkouškách byly pozorovány větší rozdíly mezi jednotlivými pryskyřicemi UPET. Na rozdíl od tahové zkoušky, kde pryskyřice UPET-FA a UPET-IA měly podobné moduly pevnosti a meze pevnosti, v ohybových vlastnostech je výrazný rozdíl v modulu pružnosti v ohybu (~690 MPa), přičemž vyšší modul pevnosti v ohybu má UPET-FA. Z křivky UPET-FA lze poznat že se jedná o houževnatý materiál. Zkoušky UPET-FA byly ukončeny lomem až za mezí kluzu, kdy už napětí v ohybu klesalo a docházelo k plastické deformaci. Vytvrzené pryskyřice UPET-IA a UPET-FA mají výrazně vyšší mez pružnosti (~80 MPa respektive ~90 MPa). Naopak UPET-IA je křehčí, k lomu dochází při menším napětí a deformaci. Při ohybové zkoušce UPET-IA došlo lomu zkušebního tělíška před mezí kluzu, při



deformaci ~6 %, ovšem v případě UPET-MA a UPET-FA došlo k lomu až za mezí kluzu. Deformace všech pryskyřic je do určité oblasti elastická, kdy nejnižší mez pružnosti má pryskyřice UPET-MA (~40 MPa). Při ohybové zkoušce UPET-IA došlo k lomu v maximu napětí, které odpovídá mezi pevnosti materiálu. Modul pružnosti UPET-MA byl výrazně nižší než UPET-IA (~1200 MPa), což koreluje se slabšími intramolekulárními a intermolekulárními silami a nižší teplotou skelného přechodu UPET-MA.



Graf 5 – Tlaková zkouška

Všechny tři pryskyřice se ze začátku v tlakových zkouškách chovaly podobně. Tlakové zkoušky UPET-FA a UPET-IA dosáhly velmi podobných hodnot modulu pružnosti v tlaku, a to  $1880 \pm 210$  MPa pro UPET-FA a  $1800 \pm 110$  MPa pro UPET-IA. Překvapivě i v případě UPET-MA byl modul pružnosti podobný ostatním pryskyřicím a to  $1790 \pm 140$  MPa. Při započtení směrodatné odchylky se intervaly modulů pružnosti UPET-FA, UPET-IA a UPET-MA částečně překrývaly. Ve tlakových zkouškách měly všechny tři pryskyřice srovnatelnou mez kluzu, s tím že nejnižší má UPET-MA a to 92,6 MPa, pak následuje UPET-IA s mezí kluzu v tlaku 103,1 MPa a nejvyšších hodnot meze kluzu v tlaku dosahuje UPET-FA, a to 106 MPa. Deformace, při které bylo dosaženo meze kluzu byly pro pryskyřice podobné, v rozmezí 6 až 8 %. Na křivce UPET-IA a UPET-FA lze pozorovat že za mezí kluzu mírně klesne napětí a pak stoupá až do meze pevnosti v tlaku. Naopak na křivce UPET-MA dochází k výraznějšímu poklesu napětí až na dolní mez kluzu (~75 MPa) a pak obdobně stoupá až do meze pevnosti.

Výrazný rozdíl mezi UPET-IA a UPET-FA je mez pevnosti v tlaku, ve srovnání s UPET-IA, UPET-FA dosahuje vyšší pevnosti v tahu, získaná hodnota meze pevnosti v tahu je přibližně dvojnásobná, a to ~253 MPa. Největší rozdíl v tlakových zkouškách mezi pryskyřicemi UPET byl v stlačení při porušení, kdy UPET-IA praskala už při stlačení ~31,4 % při napětí ~131 MPa. Překvapivě UPET-MA praskala až při vyšším stlačení ~46,7 % a při vyšším napětí ~208 MPa.

### **3.4.3 Rázová houževnatost**

Pro stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy byly vybrány na základě předchozích výsledků zkušební tělíska z připravená z UPET-IA a UPET-FA. Byla pozorována nižší rázová houževnatost UPET-IA ( $11,0 \pm 1,1 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ) než UPET-FA ( $14,6 \pm 2,1 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Zkouškou rázové houževnatosti bylo potvrzeno že UPET-IA je křehčí a UPET-FA houževnatější. Tento rozdíl může znamenat že polymerní síť UPET-IA hůře absorbuje rázovou sílu.

## ZÁVĚR

V rámci diplomové práce byly připraveny tři nenasyčené polyesterové pryskyřice UPET-MA, UPET-FA a UPET-IA, lišící se nenasyčenou dikarboxylovou kyselinou. K syntéze nenasyčených polyesterových pryskyřic byl použit glykolyzát PET získaný glykolýzou použitých PET lahví diethylenglykolem. Diethylenglykol byl použit kvůli vysokému bodu varu, a také ke změkčení pryskyřice a zlepšení rázové houževnatosti pryskyřice. Nenasyčené dikarboxylové kyseliny vybrané pro syntézu pryskyřic byly maleinanhydrid, průmyslově nejpoužívanější nenasyčená dikarboxylová kyselina pro polyesterové pryskyřice, kyselina fumarová, poskytující pryskyřice s lepšími mechanickými vlastnostmi, a kyselina itakonová, jakožto biotechnologicky dostupná surovina. Chemická struktura syntetizovaných pryskyřic byla ověřena NMR spektroskopií a molekulové hmotnosti byly získány gelovou permeační chromatografií.

Ze syntetizovaných pryskyřic byly připraveny zkušební tělíska pro dynamickou mechanickou analýzu, tahovou zkoušku, ohybovou zkoušku, tlakovou zkoušku a zkoušku rázové houževnatosti metodou Charpy. Zkušební tělíska byla připravena odlitím do silikonových forem a vytvrzením. K vytvrzení byl použit jako iniciátor MEKP, a jako katalyzátor vanadylový komplex. Vytvrzení pryskyřic bylo provedeno při zvýšené teplotě.

Z dynamické mechanické analýzy byly získány závislosti ztrátového faktoru a elastického modulu pružnosti. Ze závislosti ztrátového faktoru na teplotě byla určena teplota skelného přechodu zkoušené pryskyřice. Dále byly provedeny zkoušky mechanických vlastností v tahu, ohybu a tlaku a také zkouška rázové houževnatosti metodou Charpy.

Na získaných datech lze pozorovat že pryskyřice vycházející z kyseliny itakonové (UPET-IA) poskytuje křehčí, méně houževnatý materiál než UPET-FA, vycházející z kyseliny fumarové. Teplota skelného přechodu UPET-IA je o 17 °C nižší než UPET-FA. Vytvrzená pryskyřice UPET-IA má o 20 % nižší mez pevnosti v ohybu než UPET-FA. UPET-FA také vykazuje nejvyšší rázovou houževnatost ze zkoušených pryskyřic. Horší vlastnosti UPET-IA v ohybu je limitována pevností v tlaku. Nejnižší teplotu skelného přechodu z připravených pryskyřic má UPET-MA, získaná polykondenzací maleinanhydridu a glykolyzátu PET. Mechanické zkoušky také potvrdily že UPET-MA poskytuje měkké, ohebné materiály, u kterých dochází k vysoké deformaci před prasknutím. Z tohoto důvodu UPET-MA není vhodný pro kompozitní materiály, pro které se běžně nenasyčené polyesterové pryskyřice používají. Mez pevnosti UPET-MA v ohybu je o 62 % nižší než UPET-FA a o 52 % nižší než UPET-IA.

## POUŽITÁ LITERATURA

- 1 - NAVA, Hildeberto. POLYESTERS, UNSATURATED. Online. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 5. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2015, s. 1-24. ISBN 9780471484943. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/0471238961.1615122519051212.a01.pub3>. [cit. 2024-04-28].
- 2 - ABDEL-AZIM, Abdel-azim A.; ATTIA, Ibrahim A. a NASR, El-Said S. Characterization of Some Aliphatic Unsaturated Polyesters Synthesized for Gigantic Castings. Online. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 1995, roč. 34, č. 1, s. 79-95. ISSN 0360-2559. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/03602559508017214>. [cit. 2024-04-28].
- 3 - BARNARD, Elaine; RUBIO ARIAS, Jose Jonathan a THIELEMANS, Wim. Chemolytic depolymerisation of PET: a review. Online. *Green Chemistry*. 2021, roč. 23, č. 11, s. 3765-3789. ISSN 1463-9262. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D1GC00887K>. [cit. 2024-04-28].
- 4 - FARMER, Thomas; CASTLE, Rachael; CLARK, James a MACQUARRIE, Duncan. Synthesis of Unsaturated Polyester Resins from Various Bio-Derived Platform Molecules. Online. *International Journal of Molecular Sciences*. 2015, roč. 16, č. 12, s. 14912-14932. ISSN 1422-0067. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ijms160714912>. [cit. 2024-04-28].
- 5 - KRÄMER, Horst. Polyester Resins, Unsaturated. Online. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 6. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2002, s. 613-622. ISBN 9783527303854. Dostupné z: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/14356007.a21\\_217?saml\\_referrer](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/14356007.a21_217?saml_referrer). [cit. 2024-04-28].
- 6 - PASZUN, Daniel a SPYCHAJ, Tadeusz. Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). Online. 1997, roč. 36, č. 4, s. 1373-1383. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ie960563c>. [cit. 2024-04-28].
- 7 - MALIK, MONA; CHOUDHARY, VEENA a VARMA, I. K. Current Status of Unsaturated Polyester Resins. Online. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. 2000, roč. 40, č. 2-3, s. 139-165. ISSN 1532-1797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1081/MC-100100582>. [cit. 2024-04-28].
- 8 - LOHBECK, KURT; HAFERKORN, HERBERT; FUHRMANN, WERNER a FEDTKE, NORBERT. Maleic and Fumaric Acids. Online. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial*

*Chemistry*. 6. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ©2012, s. 145-155. ISBN 9783527303854. Dostupné z:

[https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/14356007.a16\\_053](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/14356007.a16_053). [cit. 2024-04-28].

9 - BAMANE, P.B.; WADGAONKAR, K.K.; CHAMBHARE, S.U.; MEHTA, L.B. a JAGTAP, R.N. Replacement of traditional unsaturated acid by bio-based itaconic acid in the preparation of isophthalic acid-based unsaturated polyester resin. Online. *Progress in Organic Coatings*. 2020, roč. 147. ISSN 03009440. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105743>. [cit. 2024-04-28].

10 - BAMANE, P. B.; WADGAONKAR, K. K.; SRIVASTAVA, K. K. a JAGTAP, R. N. The effect of partial replacement of maleic anhydride by itaconic acid in sebacic acid-based unsaturated polyester on its various properties. Online. *Journal of Polymer Research*. 2022, roč. 29, č. 9. ISSN 1022-9760. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03166-4>. [cit. 2024-04-28].

11 - RUBEŠ, David; VINKLÁREK, Jaromír; PODZIMEK, Štěpán a HONZÍČEK, Jan. Bio-based unsaturated polyester resin from post-consumer PET. Online. *RSC Advances*. 2024, roč. 14, č. 12, s. 8536-8547. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D3RA08500G>. [cit. 2024-04-28].

12 - PANIC, Vesna V.; SESLIJA, Sanja I.; POPOVIC, Ivanka G.; SPASOJEVIC, Vuk D.; POPOVIC, Aleksandar R. et al. Simple One-Pot Synthesis of Fully Biobased Unsaturated Polyester Resins Based on Itaconic Acid. Online. *Biomacromolecules*. 2017, roč. 18, č. 12, s. 3881-3891. ISSN 1525-7797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.7b00840>. [cit. 2024-04-28].

13 - AHAMAD, Abdeen; C, Mary Lubi; MOHAN, Abhilash; SAFEER, Mohamed a THACHIL, Eby Thomas. Synthesis of unsaturated polyester resin — effect of anhydride composition. Online. *Designed Monomers and Polymers*. 2012, roč. 4, č. 3, s. 260-267. ISSN 1568-5551. Dostupné z: <https://doi.org/10.1163/156855501750536242>. [cit. 2024-04-28].

14 - LORZ, PETER M; TOWAE, FRIEDRICH K.; ENKE, WALTER; JÄCKH, RUDOLF; BHARGAVA, NARESH et al. Phthalic Acid and Derivatives. Online. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 6. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ©2012, s. 131-180. ISBN 9783527303854. Dostupné z:

[https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/14356007.a20\\_181.pub2?saml\\_referrer](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/14356007.a20_181.pub2?saml_referrer). [cit. 2024-04-28].

15 - DUQUE-INGUNZA, I.; LÓPEZ-FONSECA, R.; DE RIVAS, B. a GUTIÉRREZ-ORTIZ, J. I. Synthesis of unsaturated polyester resin from glycolysed postconsumer PET wastes. Online. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2013, roč. 15, č. 3, s. 256-263. ISSN 1438-4957. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10163-013-0117-x>. [cit. 2024-04-28].

16 - PENCZEK, Piotr; CZUB, Piotr a PIELICHOWSKI, Jan. Unsaturated Polyester Resins: Chemistry and Technology. Online. *Crosslinking in Materials Science*. Advances in Polymer Science. 2005, s. 1-95. ISBN 978-3-540-25831-5. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/b136243>. [cit. 2024-04-28].

17 - REBSDAT, SIEGFRIED a MAYER, DIETER. Ethylene Glycol. Online. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 6. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ©2012, s. 531-545. ISBN 9783527303854. Dostupné z: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/14356007.a10\\_101](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/14356007.a10_101). [cit. 2024-04-28].

18 - YANG, Y.S. a PASCAULT, J.P. Modeling of unsaturated polyester prepolymer structures. I. Chain branches and overall chain end numbers. Online. *Journal of Applied Polymer Science*. 1997, roč. 64, č. 1, s. 133-145. ISSN 0021-8995. Dostupné z: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970404\)64:1<133::AID-APP12>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970404)64:1<133::AID-APP12>3.0.CO;2-5). [cit. 2024-05-05].

19 - RUBEŠ, David; VINKLÁREK, Jaromír; PROKÚPEK, Luboš; PODZIMEK, Štěpán a HONZÍČEK, Jan. Styrene-free unsaturated polyester resins derived from itaconic acid curable by cobalt-free accelerators. Online. *Journal of Materials Science*. 2023, roč. 58, č. 14, s. 6203-6219. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08407-5>. [cit. 2024-04-28].

20 - COUSINET, Sylvain; GHADBAN, Ali; ALLAOUA, Imène; LORTIE, Frédéric; PORTINHA, Daniel et al. Biobased vinyl levulinate as styrene replacement for unsaturated polyester resins. Online. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2014, roč. 52, č. 23, s. 3356-3364. ISSN 0887-624X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pola.27397>. [cit. 2024-04-28].

21- JAGTAP, Ameya Rajendra a MORE, Aarti. Developments in reactive diluents: a review. Online. *Polymer Bulletin*. 2022, roč. 79, č. 8, s. 5667-5708. ISSN 0170-0839. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03808-5>. [cit. 2024-04-28].

22 - CURTIS, L. G.; EDWARDS, D. L.; SIMONS, R. M.; TRENT, P. J. a VON BRAMER, P. T. Investigation of Maleate-Fumarate Isomerization in Unsaturated Polyesters by Nuclear Magnetic Resonance. Online. 1964, roč. 3, č. 3, s. 218-221. ISSN 0536-1079. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/i360011a011>. [cit. 2024-04-28].

23 - BRÄNNSTRÖM, Sara; MALMSTRÖM, Eva a JOHANSSON, Mats. Biobased UV-curable coatings based on itaconic acid. Online. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2017, roč. 14, č. 4, s. 851-861. ISSN 1547-0091. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11998-017-9949-y>. [cit. 2024-05-05].

24 - FOLTÝN, Tomáš; MATUŠKOVÁ, Eliška; RUBEŠ, David; VINKLÁREK, Jaromír; LITECKÁ, Miroslava et al. Oligomeric oxidovanadium(IV) phosphates as a promising alternative to cobalt-based driers and accelerators. Online. *Progress in Organic Coatings*. 2024, roč. 192. ISSN 03009440. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108459>. [cit. 2024-04-28].