

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2024

Bc. Jakub Slováček

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Vývoj epoxidových pryskyřic s vysokou odolností vůči externím
podmínkám, využitelných pro tvorbu faksimilií.

Diplomová práce

2024

Bc. Jakub Slováček

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jakub Slováček**
Osobní číslo: **C22306**
Studijní program: **N0531A130054 Technologie výroby a zpracování polymerů**
Téma práce: **Vývoj EP s vysokou odolností vůči externím podmínkám, využitelných pro tvorbu faksimilií**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši na téma epoxidových pryskyřic, tvrdidel a výztuží vhodných pro přípravu kompozit určených pro restaurování sochařských děl. Prostudujte možnosti přípravy těchto kompozitů a použití dalších aditiv upravujících jejich vlastnosti vzhledem k použití v této specifické oblasti aplikace.
2. Při výběru testovaných pojiv postupujte dle následujících kritérií:
 - viskozita
 - vhodnost použití pro exteriéry
 - způsoby vytvrzení a doba zpracovatelnosti směsi
 - zlepšení adheze mezi povrchem kameniva a pojivem
 - možnost kombinace pojiv
3. Vyberte a charakterizujte vhodné UV stabilizátory a antioxidanty, pro stabilizaci pojiv.
4. Na základě analýz popište mechanismus degradace povětrnostními vlivy navržených pojiv.
5. Připravte a zhodnoťte stabilizovaný částicový kompozit, a na základě výsledků navrhnete EP kompozit využitelný pro tvorbu výdusků.
6. Navrhnete a připravte vhodnou injektážní směs na opravu stávajících epoxidových výdusků.
7. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 "Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu".

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Miroslav Večeřa, CSc.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Konzultant diplomové práce: **Ing. Renata Tišlová, Ph.D.**
Katedra chemické technologie FR
Datum zadání diplomové práce: **22. prosince 2023**
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
děkan

doc. Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 22. února 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem „Studium vybraných epoxidových pojiv využitelných pro tvorbu faksimilií sochařských děl“ 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

Jakub Slováček

PODĚKOVÁNÍ

První a největší poděkování patří vedoucímu této diplomové práce panu Ing. Miroslavu Večeřovi CSc. za odborné a profesionální vedení práce, užitečné konzultace, vstřícný a velice přátelský přístup a jistou trpělivost. Dále bych rád poděkoval paní Ing. Renatě Tišlové PhD. za cenné rady a odborné konzultace z oblasti restaurátorství. Dále také děkuji Ing. Jakubu Balcarovi za vedení při tvorbě zkušebních těles podle Fakulty restaurování. Samozřejmě také panu doc. Ing. Janu Honzíčkovi Ph.D. za provedení měření a vyhodnocení spekter IČ. A v neposlední řadě děkuji CEMNATu a projektu MŠMT ČR (LM2023037) díky kterému bylo možno provedení snímků pomocí elektronového mikroskopu, které provedl Ing. Jan Smolík PhD.

ANOTACE

Diplomová práce se zabývá studiem vybraných epoxidových pryskyřic pro tvorbu a renovaci umělého kamene, ze kterého byly tvořeny faksimilie sochařských děl. V teoretické části jsou popsány druhy epoxidových pryskyřic, jejich vytvrzování. A aditiva, která pryskyřici stabilizují před povětrnostními podmínkami. Dále také písky, z nichž jsou sochy tvořeny. V experimentální části je vyhodnocován vliv povětrnostních podmínek na chemické a fyzikální vlastnosti vybraných pryskyřic a navržen nejvhodnější systém, který by těmto podmínkám odolával. Poté také návrh zpevnění současných soch vybranými epoxidovými pryskyřicemi, které budou odolávat povětrnostním vlivům.

KLÍČOVÁ SLOVA

Epoxidová pryskyřice, umělý kámen, faksimilie, UV stabilizace, hospital Kuks, Matyáš Bernard Braun.

TITLE

Development of epoxy resins with high resistance to external conditions, usable for creating sculpture replicas.

ANNOTATION

The master thesis deals with the study of selected epoxy resins for the creation and repair of artificial stone, from which facsimiles of sculptural works were made. The theoretical part describes the types of epoxy resins, their crosslinking. And additives that stabilize the resin against weather conditions. And also sands, from which the sculptures are made. In the experimental part, the influence of weather conditions on the chemical and physical properties of selected resins is evaluated and the most suitable system to withstand these conditions is proposed. Next also is proposed the way of reinforcement of the existing sculptures by chosen epoxy resins, which will resist the weather condition.

KEYWORDS

Epoxy resin, artificial stone, facsimile, UV stabilization, hospital Kuks, Matyas Bernard Braun.

OBSAH

1. Teoretická část	18
1.1. Epoxidové pryskyřice	18
1.1.1. Výroba epoxidových pryskyřic	18
1.1.1.1. Výroba nearomatických epoxidů	19
1.1.2. Vytvrzování epoxidových pryskyřic	20
1.1.2.1. Vytvrzování polyaminy	20
1.1.2.1.1. Vytvrzování aromatickými polyaminy	21
1.1.2.2. Vytvrzování pomocí polythiolů	21
1.1.2.3. Ostatní způsoby vytvrzování.....	21
1.1.2.3.1. Mechanismus vytvrzování.....	22
1.1.3. Druhy epoxidových pryskyřic	23
1.1.4. Polymerace epoxidových pryskyřic	24
1.1.5. Vlastnosti epoxidových pryskyřic	24
1.2. Aditiva polymerů	27
1.2.1. Antioxidanty.....	27
1.2.2. UV stabilizátory	29
1.3. Degradace epoxidových pryskyřic vlivem vnějšího prostředí.....	31
1.3.1. Způsob degradace.....	31
1.3.2. Vliv světelného záření	32
1.3.3. Vliv tepla	32
1.3.4. Vliv vody.....	33
1.3.5. Vliv kyslíku	33
1.3.6. Vliv větru.....	33
1.3.7. Vliv změn teplot	34

1.3.8.	Vliv mikroorganismů	34
1.3.9.	Vznik umělého kamene pojeného epoxidovými pryskyřicemi.....	34
1.3.10.	Způsob konsolidace.....	35
1.3.11.	Snížení viskozity konsolidantů.....	35
2.	Experimentální část	37
2.1.	Charakterizace surovin.....	38
2.1.1.	Epoxidové pryskyřice.....	38
2.2.	Příprava vzorků	47
2.3.	Stanovení obsahu epoxidových skupin dle Jaye	49
2.4.	Stanovení aminového čísla tvrdidla	49
2.5.	Stanovení viskozity dle Höpplera	50
2.6.	Stanovení nasákavosti ve vodě	51
2.7.	Stanovení tvrdosti podle Shoreho	52
2.8.	Zkouška rázové houževnatosti dle Sharpyho	53
2.9.	Zkouška v ohybu.....	54
2.10.	Zkušební komory	55
2.11.	Infračervená spektroskopie	56
2.12.	Elektronový mikroskop.....	57
3.	Výsledky a diskuse.....	58
3.1.	Stanovení epoxidových skupin dle Jaye	58
3.2.	Stanovení aminového čísla.....	58
3.3.	Stanovení viskozity	58
3.4.	Stanovení nasákavosti.....	59
3.5.	Měření tvrdosti.....	60
3.6.	Dlouhodobá nasákavost v demineralizované vodě	61
3.7.	Dlouhodobá nasákavost v okyselené vodě	62
3.8.	Dlouhodobá nasákavost v dešťové vodě.....	64

3.9.	Charakterizace písků	65
3.10.	Vliv apretace písku na soudržnost plast-betonu.....	66
3.11.	Dlouhodobá zkouška – odolnost proti UV záření.....	68
3.12.	Příprava a charakterizace pryskyřic se snížením viskozity.....	74
3.13.	Způsoby konsolidace umělého kamene	75
	Závěr.....	79
	Použitá literatura	81

SEZNAM ILUSTRACÍ, TABULEK A GRAFŮ

Seznam obrázků

Obrázek 1: Literaturou uváděný mechanismus kaskády reakcí Bisfenolu A s epichlorhydrinem vedoucí k tvorbě epoxidové pryskyřice. [1].....	19
Obrázek 2: Diglycidylester kyseliny hexahydroftalové.....	20
Obrázek 3: obecná reakce epoxidové skupiny s polythiolem.[5].....	21
Obrázek 4: Reakce epoxidové skupiny s aminovou skupinou. [2] [5].....	22
Obrázek 5: Průběh katalýzy hydroxylovou skupinou při reakci epoxidu s aminem. [5]	23
Obrázek 6: Příklad epoxysilanu: [3-(2,3-epoxypropoxy)propyl] trimethoxysilan.....	24
Obrázek 7: Literaturou uváděné reakce aminové skupiny s peroxoradikálem – princip působení HALS jako antioxidantu. [12]	28
Obrázek 8: Reakce fenolu s peroxoradikálem. [1].....	29
Obrázek 9: Literaturou uváděná reakce hydroperoxidu s fosfitem. [1]	29
Obrázek 10: Přesmyk vodíku při absorpci UV záření molekulou 2-hydroxybenzofenonu a následná emise tepelného záření. [12]	30
Obrázek 11: Obecně uváděné schéma Denisova cyklu. [14]	31
Obrázek 12: Místa degradace epoxidové pryskyřice	32
Obrázek 13: Arrheniova rovnice určuje závislost rychlostní konstanty rovnice na teplotě. [17]	33
Obrázek 14: Pryskyřice AKEPOX 1016, složka A-[3-(2,3-epoxypropoxy)propyl] trimethoxysilan.	38
Obrázek 15: Pryskyřice AKEPOX 1016, složka B - Reakční produkt di-, tri- a tetrapropoxolovaného propan-1,2-diolu s amoniakem.....	39
Obrázek 16: Pryskyřice AKEPOX 5010, složka A - cyklohexandimethanol diglycidylether.....	40
Obrázek 17: Pryskyřice AKEPOX 5010, složka B - 2,2,1-trimethylhexan-1,6-diamin.	40
Obrázek 18: Pryskyřice AKEPOX 5010, Složka B - 1,3-cyklohexandimethanamin. .	40
Obrázek 19: Pryskyřice CHS-EPOXY 324, složka A - bis[4-(2,3-epoxypropoxy)fenyl]propan.	41
Obrázek 20: Tvrdidlo pryskyřice CHS-EPOXY 324 – triethyltetraamin.	41

Obrázek 21: Prskyřice VEROPAL UV PLUS 100, složka A - 1,4-butandiol-diglycidylether.....	42
Obrázek 22: Prskyřice VEROPAL UV PLUS 100, složka B - Reakční produkt di-, tri- a tetra-propyloxovaného propan-1,2-diolu s amoniakem.	43
Obrázek 23: UV stabilizátor LS-123 - Bis-(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)l) sebakát	43
Obrázek 24: UV stabilizátor 292 Bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)l) sebakát a Methyl 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl sebakát	44
Obrázek 25: Antioxidant 168 - tris(2,4-ditert-butylfenyl)fosfit.....	45
Obrázek 26: Antioxidant Oktadecyl-3-(3,5-di-terc-butyl-4-hydroxyfenyl) Propionát .	45
Obrázek 27: UV absorbér 1130.....	46
Obrázek 28: Forma na odlévání prskyřice.	48
Obrázek 29: Formy pro tvorbu těles 40x40x160 mm.	48
Obrázek 30: Höpplerův viskozimetr. [20].....	51
Obrázek 31: Tvrdoměr, na kterém bylo prováděno měření tvrdosti metodou Shore D.	53
Obrázek 32: Přístroj na měření rázové houževnatosti dle Sharpyho	54
Obrázek 33: Schéma testovací komory QUV accelerated weathering tester od firmy QLAB.....	55
Obrázek 34: Lampy produkující UV záření v testovací komoře QUV.....	56
Obrázek 35: Způsob umístění vzorků v testovací komoře QUV.....	56
Obrázek 36: Vzorek směsi písku s epoxidovou prskyřicí bez apretace	66
Obrázek 37: Vzorek směsi apretovaného písku s epoxidovou prskyřicí	67
Obrázek 38 : Vzorek směsi prskyřic a písku.....	67
Obrázek 39: Vzorek CHS EPOXY 324 před osvitom (vlevo) a ten samý vzorek po 30 dnech v QUV komoře (vpravo).....	69
Obrázek 40: Vzorek prskyřice AKEPOX 5010 po 1 dni (vlevo) a po 5 dnech v QUV komoře (vpravo).....	70
Obrázek 41: Vzorek prskyřice Veropal UV + 100 po 1 dni (vlevo) a po 5 dnech v QUV komoře (vpravo).....	71
Obrázek 42: Vzhled vzorků s přidanými stabilizátory před vložením do QUV komory	71

Obrázek 43: Vzhled vzorků s přidanými stabilizátory po jednom měsíci v QUV komoře	72
Obrázek 44: Spektrum IČ pryskyřice CHS EPOXY 324 bez stabilizátorů	73
Obrázek 45: Spektrum IČ pryskyřice CHS EPOXY 324 se stabilizátorem 1130	73
Obrázek 46: způsob měření tříbodového ohybu	77
Obrázek 47: vzhled rozlomeného tělíska bez konsolidace.....	78
Obrázek 48: porovnání změny barevnosti mezi nezpevněným tělískem (vpravo) a tělískem s konsolidací Veropal +5% ředidla (vlevo)	78

Seznam tabulek

Tabulka 1: Typy reaktivních ředidel	36
Tabulka 2: Charakterizace epoxidové pryskyřice AKEPOX 1016.....	38
Tabulka 3: Charakterizace epoxidové pryskyřice AKEPOX 5010.....	39
Tabulka 4: Charakterizace epoxidové pryskyřice CHS-EPOXY 324.....	40
Tabulka 5: Charakterizace epoxidové pryskyřice VEROPAL UV PLUS 100.....	42
Tabulka 6: Charakterizace použitého UV absorbéru Tinuvin 123.....	43
Tabulka 7: Charakterizace použitého UV stabilizátoru 292.	44
Tabulka 8: Charakterizace použitého antioxidantu 168.....	44
Tabulka 9: Charakterizace použitého antioxidantu 1076.....	45
Tabulka 10: Charakterizace použitého UV absorbéru 1130	46
Tabulka 11: Naměřené hodnoty epoxidového ekvivalentu studovaných pryskyřic.	58
Tabulka 12: Naměřené hodnoty aminového čísla použitých tvrdidel.....	58
Tabulka 13: Naměřené hodnoty viskozity studovaných pryskyřic.	59
Tabulka 14: Naměřené hodnoty vodní nasákavosti studovaných pryskyřic.	59
Tabulka 15: Porovnání tvrdostí metodou Shore D a vliv stabilizátorů	60
Tabulka 16: porovnání tvrdostí metodou Shore D s ohledem na druh pryskyřice.....	60
Tabulka 18: Naměřené hodnoty dlouhodobé nasákavosti u studovaných pryskyřic v %	61
Tabulka 19: Časová závislost přírůstku hmotnosti studovaných pryskyřic při máčení v okyselené vodě.	63
Tabulka 20: Časová závislost příbytku hmotnosti studovaných pryskyřic při máčení v dešťové vodě	64
Tabulka 21: tabulka hodnot vypočtených degradací.....	74
Tabulka 22: tabulka viskozit různých ředěných i neředěných epoxidových systémů ..	75
Tabulka 23: tabulka naměřených hodnot na tříbodovém ohybu.....	76

Seznam grafů

Graf 1: Porovnání nasákavosti vzorků za laboratorní teploty a za varu.	59
Graf 2: Porovnání dlouhodobé nasákavosti vybraných druhů pryskyřic.	62
Graf 3: Graf závislosti příbytku hmotnosti na čase při máčení v okyselené vodě.....	63
Graf 4: Graf závislosti příbytku hmotnosti na čase při máčení v dešťové vodě.	65

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

EP	Epoxidová pryskyřice
UV	Ultrafialové – ultraviolet
BPA	Bisfenol A
IPDA	Isoforondiamin
DETA	Diethyltriamin
TETA	Triethyltetraamin
HALS	Hindered amine light stabilizers – stericky stíněné aminy
IR	Infračervené – infrared
EE	Epoxidový ekvivalent
AČ	Aminové číslo
QUV komory	Komory pro zrychlený test povětrnosti od firmy QLAB

ÚVOD

Původní soubor soch Matyáše Bernarda Brauna, umístěný v nemocnici v Kuksu, se skládal z 24 soch vytesaných v letech 1717 až 1719. Avšak v průběhu let 1976 až 1995 byly původní sochy přemístěny do lapidária nemocnice a nahrazeny přesnými kopiemi originálů. Tyto repliky jsou vyrobeny z umělého kamene, což je směs písku a epoxidové pryskyřice. V té době byl totiž velký zájem o nové a moderní materiály, což epoxidové pryskyřice byly. Zároveň se doufalo, že tyto syntetické materiály budou mít dlouhou životnost. Čas ovšem ukázal, že tyto moderní materiály, obzvláště v exteriéru, rychle degradují, a proto je nutné tyto chátrající repliky restaurovat. Sochy jsou vystaveny venkovním podmínkám na severní fasádě budovy nemocnice, včetně slunečního záření, vlhkosti a kyselých dešťů. Vybraná epoxidová pryskyřice by tedy měla co nejlépe odolávat těmto vlivům a udržet své původní vlastnosti co nejdéle. Tato práce poskytuje teoretický přehled typů epoxidových pryskyřic, jejich vytvrzování, možné metody stabilizace pryskyřice proti povětrnostním podmínkám a popis použitých aditiv pro UV stabilizaci. V experimentální části byly charakterizovány vybrané typy epoxidových pryskyřic případně použitelných pro tvorbu kamene a měřicí vlastnosti důležité pro tento účel. Vybrané pryskyřice podstoupily dlouhodobé testy simulující povětrnostní podmínky. Nakonec byl vybrán systém směsi epoxidových pryskyřic a aditiv, který by měl účinně odolávat povětrnostním podmínkám.

Je důležité zvážit správný výběr epoxidové pryskyřice použité pro tvorbu umělého kamene, neboť má zásadní vliv na budoucí odolnost těchto replik.

1. Teoretická část

1.1. Epoxidové pryskyřice

Epoxidová pryskyřice je polymer, který má vysokou pevnost a chemickou odolnost. Je to převážně dvousložkový materiál, který se obvykle skládá ze samotné epoxidové pryskyřice a tvrdidla, neboli síťovadla. Tyto dvě složky se zamíchají v určitém poměru a následně dochází k reakci mezi pryskyřicí a tvrdidlem. Tato reakce způsobí vytvrzení pryskyřice a ta se stává tuhou a pevnou. Epoxidová pryskyřice se velmi často používá v průmyslových aplikacích, jako je například výroba skelných laminátů, lepidel, nátěrů, zalévacích hmot, podlahových systémů a dalších. Je oblíbená pro své vlastnosti, jako je vysoká odolnost proti vodě, chemikáliím a opotřebení. Výhodou epoxidových pryskyřic je také jejich přizpůsobitelnost konkrétním potřebám a konkrétním aplikacím. Existuje široký výběr typů pryskyřic s rozmanitými vlastnostmi a charakteristikami, které lze přizpůsobit různým účelům. [1] [2]

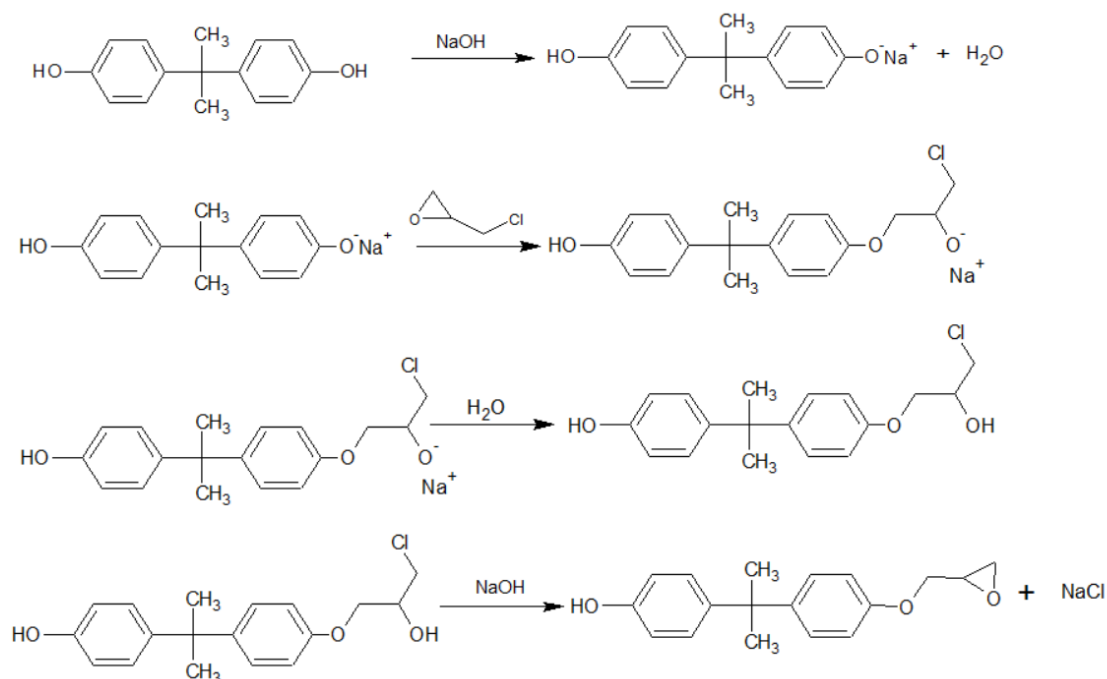
Epoxidové pryskyřice jsou různobarevné kapaliny s různou viskozitou, mohou být transparentní, nažloutlé nebo namodralé, více či méně viskózní, vždy záleží na typu epoxidové pryskyřice. Některé svou viskozitou i barvou připomínají med, jiné jsou jen těžce rozeznatelné od vody. Molekuly epoxidových pryskyřic obsahují nejčastěji dvě nebo více epoxidových jinak též oxiranových skupin. Tyto oxiranové skupiny mohou reagovat jednak mezi sebou, čímž dochází k polymeraci monomerních jednotek epoxidové pryskyřice, tak i se spoustou různých jiných látek, díky čemuž může docházet k zesíťování řetězců epoxidové pryskyřice, a tedy k jejich vytvrzení. Nezesíťované nízkomolekulární pryskyřice je možné rozpouštět v aromatických rozpouštědlech jako je benzen, toluen či xylen, oproti tomu vysokomolekulární pryskyřice se obvykle rozpouštějí v esterech, ketonech či v chloroformu. [1] [2]

Epoxidové pryskyřice mívají velmi vysokou přilnavost na většinu dnes používaných materiálů jako je sklo, keramika, dřevo, různé druhy kovů, kámen aj. Převážně je tomu tak díky své chemické struktuře, protože obsahují vysoké množství hydroxylových skupin. Dále také vykazují vysokou odolnost vůči chemikáliím, jako jsou roztoky kyselin a zásad, organickým rozpouštědlům a taky vodě. [1] [2]

1.1.1. Výroba epoxidových pryskyřic

Epoxidové pryskyřice nejčastěji obsahují alespoň dvě glycidylové, neboli 2,3-epoxypropyllové skupiny. Výroba epoxidové pryskyřice je postavena na alkalické kondenzaci

2-(chlormethyl)oxiranu, jinak též epichlorhydrinu s různými typy bisfenolů. Nejčastěji se používá 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan, triviálně bisfenol A, ze kterého se produkuje až 90 % celé světové produkce. V prvním kroku syntézy se nechá reagovat epichlorhydrin s Bisfenolem A. Poté se přidává hydroxid sodný, který odstraní chlor z molekul za vzniku NaCl, následně vznikají na koncích molekul epoxidové skupiny. Molekulovou hmotnost vznikající pryskyřice je možné do určité míry korigovat poměrem výchozích složek při výrobě epoxidové pryskyřice. Při mírném nadbytku epichlorhydrinu obvykle budou vznikat vysokomolekulární pryskyřice, naopak při vysokém přebytku epichlorhydrinu ku bisfenolu např. poměr 10:1 vznikají nízkomolekulární pryskyřice. Vysokomolekulární pryskyřice je možné vyrobit též prodlužováním nízkomolekulárních řetězců s další molekulou bisfenolu. Tohoto postupu se v dnešní době hojně využívá. Molekulová hmotnost epoxidové pryskyřice je velice zásadním parametrem, který výrazně ovlivňuje vlastnosti jak nevytvrzené pryskyřice, u které předurčuje zpracovatelnost, tedy převážně hustotu, tak také vlastnosti již vytvrzené pryskyřice, tedy mechanické vlastnosti, chemickou odolnost apod. [1] [2] [3]

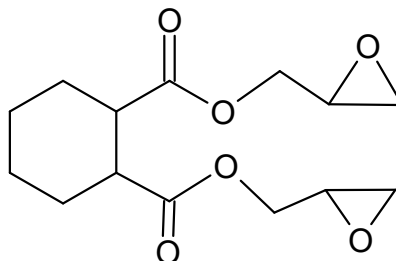


Obrázek 1: Literaturou uváděný mechanismus kaskády reakcí Bisfenolu A s epichlorhydrinem vedoucí k tvorbě epoxidové pryskyřice. [1]

1.1.1.1. Výroba nearomatických epoxidů

Příkladem epoxidové pryskyřice bez aromatického kruhu lze uvést glycidylestery. Jsou to totiž cykloalifatické epoxidy, protože v největší míře se vyrábějí z cykloalifatických

dikarboxylových kyselin. Je možné je vyrábět reakcí epichlorhydrinu s příslušnými karboxylovými kyselinami. Jejich velkou výhodou je nízká viskozita, reaktivita s anhydridy a výborné elektroizolační vlastnosti. Mají i dobrou stabilitu vůči povětrnosti díky absenci aromatického kruhu. Nejvýznamnější zástupce je diglycidylester kyseliny hexahydroftalové. [1] [2]



Obrázek 2: Diglycidylester kyseliny hexahydroftalové

1.1.2. Vytvrzování epoxidových pryskyřic

Aby epoxidová pryskyřice dosáhla požadovaných vlastností, je třeba ji vytvrdit. Vytvrzením se nazývá proces, kdy se jednotlivé molekuly nebo řetězce epoxidové pryskyřice pospojují za pomoci další molekuly tedy tvrdidla do trojrozměrné sítě. Tento proces je nevratný a tím se epoxidové pryskyřice řadí mezi reaktoplasty. [1] [2]

Nejčastěji se zesíťování provádí pomocí reakce oxiranové skupiny obsažené v molekule pryskyřice s reaktivním vodíkem obsaženým v přidaném tvrdidle. Existuje velké množství druhů tvrdidel založených na odlišných skupinách, které poskytují reaktivní vodíky. Nejčastěji se využívají alifatické a aromatické polyaminy, dále pak polythioly nebo anhydridy dikarboxylových kyselin. [2] [4]

1.1.2.1. Vytvrzování polyaminů

Nejčastější a nejvíce využívaný způsob vytvrzování epoxidových pryskyřic je vytvrzování pomocí primárních či sekundárních alifatických nebo cyklických polyaminů. Podmínka volby vhodného polyaminu jako tvrdidla je přítomnost tří nebo více reaktivních vodíků v molekule. Alifatické polyaminy vytvrzují epoxidové pryskyřice i za běžných a nízkých teplot. Nejčastěji používaná polyaminová tvrdidla jsou isoforondiamin (IPDA), diethyltriamin (DETA) a triethyltetraamin (TETA). [1] [2] [4]

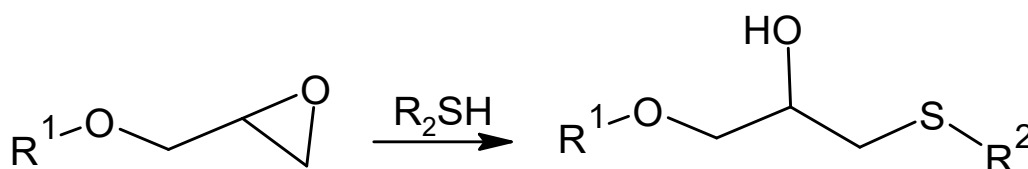
1.1.2.1.1. Vytvrzování aromatickými polyaminy

Na rozdíl od alifatických polyaminů, aromatické poskytují vytvrzeným pryskyřicím vyšší stálosti za tepla a vyšší T_g , zároveň také zaručují vyšší mechanické pevnosti a lepší odolnost proti chemikáliím. Pomáhají taktéž zlepšit elektroizolační vlastnosti. Za normální teploty mají ovšem dlouhou životnost a pro vytvrzení je potřeba je zahřát například až na 100 °C po dobu 1 h a poté na 150 °C na 4 h. [1]

Nejběžnějšími typy jsou například m-fenylendiamin, nebo 4,4-diaminodifenylmethan. Používají se pro tvorbu laminátů a lisovacích hmot. [1]

1.1.2.2. Vytvrzování pomocí polythiolů

Reakce epoxidové skupiny s polythioly se využívá, pokud je třeba zachovat nízkou teplotu při procesu vytvrzování. Reakce totiž probíhá rychleji než s polyaminy, speciálně za nízkých teplot. Pro urychlení reakce lze použít primární či sekundární aminy. Obecně platí, že čím více alkalický je použitý amin, tím rychlejší je reakce polythiolové skupiny s epoxidovou skupinou. Jako nejčastěji používané polythioly patří například hexa(ethylenglykol)dithiol nebo 2,2'-(ethylendioxy)diethylthiol. [1] [2] [5]



Obrázek 3: obecná reakce epoxidové skupiny s polythiolem.[5]

1.1.2.3. Ostatní způsoby vytvrzování

Mezi další typy vytvrzování epoxidových pryskyřic lze zařadit například vytvrzování anhydridy, jež se používají pro vytvrzování zalévacích a impregnačních hmot pro elektrotechniku. Vytvrzování probíhá ovšem při zvýšených teplotách 100 až 200 °C po dobu několika hodin. Nejčastěji se používají anhydridy polykarboxylových kyselin, jako například ftalanhydrid, nebo tetrahydroftalanhydrid. [1] [2]

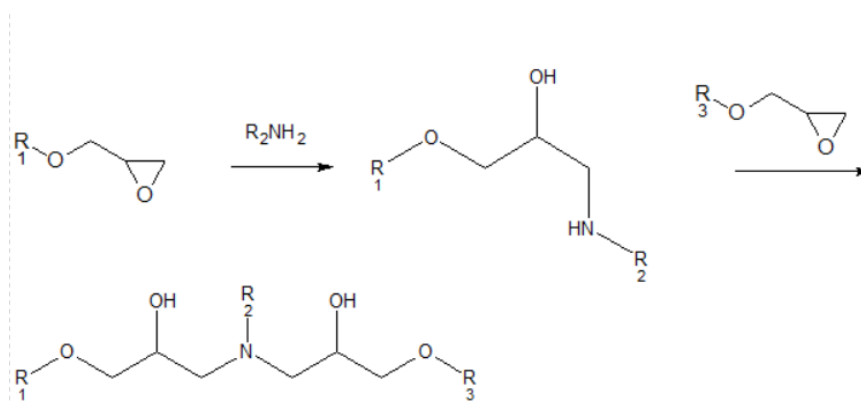
Epoxidové pryskyřice lze vytvrzovat i jinými pryskyřicemi, jako například fenolformaldehydové, nebo močovinoformaldehydové pryskyřice, které obsahují reaktivní alkoxy-methylové skupiny. I tento způsob vytvrzení se neobejde bez zvýšené teploty okolo

120-200 °C za vzniku etherových můstků. Současně dochází i k reakci epoxidové skupiny s fenolickým hydroxilem. Používají se především pro laky. [1] [2]

1.1.2.3.1. Mechanismus vytvrzování

Amoniak reaguje s epoxidy za vzniku mono- nebo di- případně tri-alkanolaminů v závislosti na poměru molů reaktantů.

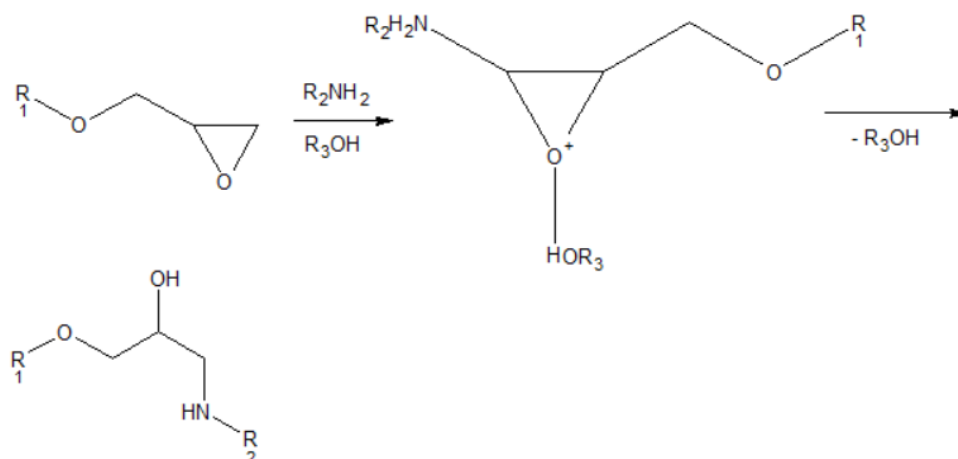
Reakcí epoxidů s primárními aminy nejprve vzniká hydroxylamin obsahující sekundární aminovou skupinu a alkoholovou skupinu. Následně reaguje sekundární amin s epoxidovou skupinou za vzniku terciárního aminu a dvou sekundárních alkoholových skupin. [2] [5]



Obrázek 4: Reakce epoxidové skupiny s aminovou skupinou. [2] [5]

Pokud je množství aminu ve stechiometrickém poměru nebo v mírném přebytku a zároveň reakce není katalyzovaná, tak alkoholová skupina nebude reagovat s oxiranem za vzniku etherové skupiny.

Primární aminy reagují s epoxidy dvakrát rychleji než sekundární aminy, proto je nejčastěji vytvořena primární prostorová struktura a následným dotvrzením je možno nechat reagovat i tyto nezreagované sekundární aminy. Hydroxylové skupiny mohou být katalytická centra pro reakce mezi epoxidem a aminem. [5]



Obrázek 5: Průběh katalýzy hydroxylovou skupinou při reakci epoxidu s aminem. [5]

Schopnost alifatických alkoholů katalyzovat tyto reakce roste s rostoucím množstvím hydroxylových skupin. Monofunkční alifatické alkoholy nemají téměř žádný katalytický účinek. Největší účinek mají polyfunkční alkoholy. Fenoly jsou také dobrými katalyzátory. Terciární aminy i terciární fosfíny mohou katalyticky štěpit epoxidy a oba jsou vynikajícími katalyzátory homopolymeračních reakcí. [2] [5]

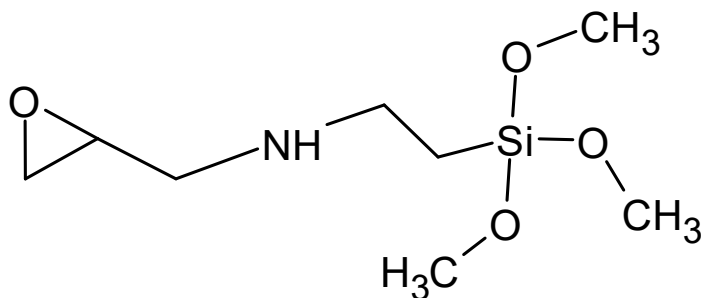
1.1.3. Druhy epoxidových pryskyřic

Jak již bylo zmíněno výše, nejběžnějším typem epoxidové pryskyřice je pryskyřice na bázi glycidové skupiny. Tento druh epoxidu zaujímá většinové množství celosvětové produkce. Existují ale i další druhy epoxidových pryskyřic, jako třeba epoxynovolaky, které zaujmají zhruba jednu desetinu světové produkce. Epoxynovolaky většinou obsahují větší množství funkčních skupin v řetězci, díky tomu mívají vyšší stupeň zesítení, a tudíž vyšší teplotní odolnost, díky které se mohou využívat jako elektroizolační materiály. [1] [2]

Dalším, tedy třetím nejvýznamnějším druhem epoxidových pryskyřic, jsou epoxyestery. Jak již z názvu vyplývá, epoxyestery jsou produkty esterifikace glycidových skupin vyššími mastnými kyselinami. Nejběžnější využití pro tyto pryskyřice bývá lakařský průmysl, kde se pryskyřice obohacují kobaltovými sušidly – sikativy, ty umožňují zasychání laku na vzduchu.

Významnými druhy epoxidových pryskyřic, které se používají a jsou studovány v experimentální části této diplomové práce, jsou epoxysiloxany. Tento typ pryskyřice se vyrábí reakcí epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A s aminoethylaminopropyl trimethoxysilanem. Vzniklý epoxysiloxan by měl být oproti klasické epoxidové pryskyřici

stabilnější vůči vyšším teplotám a zároveň by měl zvyšovat nejen tvrdost materiálu, ale i odolnost vůči rozpouštědlům. Naopak však může snižovat pevnost v tahu a ohybu, odolnost proti vodnímu prostředí a odolnost vůči kyselému prostředí, jak bylo uvedeno v naměřených datech diplomové práce Jiřího Špeldy. [2] [5]



Obrázek 6: Příklad epoxysilanu: [3-(2,3-epoxypropyl) trimethoxysilan

1.1.4. Polymerace epoxidových pryskyřic

Polymerace epoxidových skupin se nejčastěji nechávají probíhat za přítomnosti katalyzátorů. Mezi nejběžněji používané katalyzátory pro tyto polymerace jsou terciární a kvartérní aminy. Případně také komplexy odvozené od fluoridu boritého. Po dokončení polymerace jsou jednotlivé molekuly epoxidové pryskyřice spojeny etherovou vazbou (-O-). [1] [2] [4]

1.1.5. Vlastnosti epoxidových pryskyřic

1.1.5.1. Mechanické vlastnosti

Vytvrzené epoxidové pryskyřice se vyznačují svými dobrými mechanickými vlastnostmi – mají obvykle vysokou pevnost v tahu, pevnost v ohybu, pevnost ve smyku, rázovou houževnatost a povrchovou tvrdost. Při zpracování, když je epoxidová pryskyřice vystavena mechanickému namáhání, jako je například válcování, míchání, hnětení nebo mletí, kdy dochází ke kontaktu pryskyřice se vzdušným kyslíkem, může docházet k degradaci jednotlivých polymerních řetězců nebo k jejich štěpení nebo až k rozpadu na kratší řetězce, čímž pryskyřice může ztrácet svou mechanickou odolnost. [2] [3]

Mechanické poškození je u epoxidů a reaktoplastů obecně nevratný proces, který je možné pozorovat jak v mikroskopickém, tak v makroskopickém měřítku. Degradční mechanismy zahrnují neelastickou deformaci, přetržení vláken, prasknutí kovalentních vazeb polymerních řetězců, delaminaci, ztrátu adheze i koheze, nabotnění materiálu apod.

Mechanické poškození velice významně ovlivňuje, a tedy snižuje mechanické vlastnosti pryskyřice jako je pevnost, tvrdost a houževnatost. [2] [7]

Mechanická degradace je často prekurzorem vzniku koroze materiálu. Rychlost další degradace polymeru je závislá na mnoha faktorech – struktuře polymerního řetězce pryskyřice, teplotě, které je vystaven, množství vody a obsahu kyslíku, ozonu a jiných oxidovadel v atmosféře, ale také frekvenci pohybu materiálu. Při korozi za neustále působícího napětí v materiálu dochází ke vzniku mikro trhlinek a jejich postupnému růstu až k makroskopické podobě, případně tyto trhlinky povolí lepší přístup vody a kyslíku do vnitřní části polymeru a tím bude docházet k rychlejší degradaci. [2] [3] [4]

1.1.5.2. Tepelná odolnost

Epoxidové pryskyřice obecně mívají značnou odolnost proti vyšším teplotám. Tato tepelná odolnost závisí na stupni zesílení pryskyřice, tedy na použitém tvrdidlu a způsobu dotvrzení. Stěžejní faktor je tedy funkčnost tvrdidla, tedy počet reaktivních skupin v jedné molekule. Další důležitý faktor je chemický druh molekuly tvrdidla. Molekuly tvrdidla s aromatickými jádry zpravidla poskytují pryskyřici vyšší tepelnou odolnost oproti alifatickým molekulám tvrdidla. [2] [3]

1.1.5.3. Chemická odolnost

Epoxidové pryskyřice obecně bývají odolné i proti chemikáliím. Je tomu tak díky odolné etherové vazbě, která je odolná jak proti kyselinám, tak i proti zásadám. Chemická odolnost se zpravidla rovněž zvyšuje s rostoucí délkou řetězce a s rostoucím stupněm zesílení, kde, stejně jako u tepelné odolnosti platí: čím vyšší stupeň zesílení, tím vyšší chemická odolnost. Dále chemickou odolnost ovlivňuje druh použitého tvrdidla.

Pokud je epoxidová pryskyřice vytvrzena anhydridy dikarboxylových kyselin, tak jsou vzniklé esterové vazby odolné vůči kyselinám, ale při vystavení alkalickému prostředí jejich odolnost značně klesá, a to z důvodu zmýdelnění těchto esterových vazeb.

Pokud je epoxidová pryskyřice vytvrzena polyaminy, jsou vzniklé kovalentní vazby uhlík – dusík dobře odolné vůči anorganickým kyselinám i vůči alkalickému prostředí. Při vystavení organickým kyselinám však odolnost značně klesá. [2] [3] [4] [8]

1.1.5.4. Odolnost vůči UV záření

Ačkoliv se epoxidové pryskyřice často využívají jako ochranné nátěry objektů vystaveným venkovnímu prostředí nebo v Česku na tvorbu umělého kamene, který se využívá v oblasti restaurátorství, některé epoxidové pryskyřice vykazují špatnou odolnost vůči UV záření. Je tomu tak převážně z důvodu náchylného aromatického jádra v řetězci, které velice ochotně pohlcuje záření v oblasti UVA, tedy v rozmezí 315–400 nm a vede tak k fotochemickým radikálovým reakcím, jejichž produkty a meziprodukty mohou v konečné fázi způsobit odbourání polymeru. Jak již bylo zmíněno výše, nejčastěji využívaný prekurzor na výrobu epoxidové pryskyřice je 2,2-bis(4-hydroxyfenyl) propan nebo triviálním názvem bisfenol A. Monomer vyrobený z tohoto typu prekurzoru tak obsahuje hned dvě aromatická jádra a takto syntetizovaná pryskyřice pod vlivem běžného slunečního záření ve spolupráci s atmosférickým kyslíkem velice rychle degraduje. Degradace se projevuje změnou barevnosti pryskyřice, nejčastěji zežloutnutím. A také vznikem pórů a trhlin na povrchu pryskyřice, tudíž zhoršením mechanických vlastností. [9] [10]

UV stabilní epoxidové pryskyřice mohou být připraveny několika způsoby:

Již při samotné syntéze pryskyřice může být použit monomer s vyšší strukturální stabilitou vůči UV. Jako výchozí látky se mohou použít například alifatické dioly a výsledný řetězec tak bude prostý aromatických kruhů. Nevýhodou takto vyrobených pryskyřic je zhoršení mechanických vlastností pryskyřice, jako je pevnost v tahu, ohybu, tvrdost a chemických vlastností, jako je odolnost proti kyselinám a alkáliím.

Typický příklad epoxidových pryskyřic bez aromatických kruhů může být například v této práci užitý Veropal UV+100, strukturálně 1,4-butandiol-diglycidylether.

Pokud chceme zachovat cyklické nearomatické struktury v řetězci pryskyřice a ponechat jí tak alespoň částečně její vlastnosti vycházející z jejich obsahu v řetězci, můžeme použít pryskyřici syntetizovanou z cyklohexandimethanolu jako výchozí látky. V této práci například použitý Akepox 5010 nebo strukturálně cyklohexandimethanol-diglycidylether. [2]

Stejně tak můžeme polymer dotovat aditivami, tzn. externími molekulami, které zvyšují stabilitu pryskyřice na povětrnosti. Tyto aditiva se nejběžněji kategorizují do tří podskupin, jako UV stabilizátory, UV absorbéry, případně antioxidanty. Pro stabilizaci pryskyřice se obvykle využívá směs těchto třech typů látek a hledá se nejlepší fungování, takzvaný synergismus. Tedy když funkce dvou nebo více nezávislých subjektů pracuje násobně účinněji, než kdyby pracovaly každý zvlášť. [10]

1.2. Aditiva polymerů

Aditivované epoxidové pryskyřice jsou systémy, které vznikají smísením samotné epoxidové pryskyřice a látky, která ovlivňuje její výsledné vlastnosti. Jako aditiva se nejčastěji používají částicová nebo vlákenná plniva, v poslední době se také stále běžněji používají i nanoplňiva.

Částicová aditiva jsou používána pro upravení řady vlastností, jako například ke zvýšení tvrdosti, pevnosti, teplotní odolnosti, UV odolnosti, elektrické vodivosti, ale taky ke změně barvy, retardaci hoření, k nárůstu objemu apod. U tvorby částicového kompozitu, takzvaného plast-betonu, ze kterého byly tvořeny repliky soch Matyáše B. Brauna, bylo použito plniva, tedy písku, okolo 90-92 %. Tento poměr již výrazně ovlivňuje vlastnosti vzniklé faksimilie (repliky sochy). Vlákenná aditiva zvyšují u polymeru jeho tuhost, pevnost a tvarovou stálost v ose směru vláken, nicméně snižují jeho tažnost a ohebnost. [1] [2] [10]

1.2.1. Antioxidanty

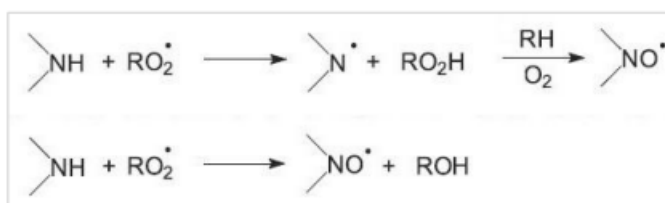
Antioxidanty jsou druhy aditiv, které napomáhají zabraňovat reakci polymeru se vzdušným kyslíkem a brání tak jeho oxidaci, která je obvykle katalyzovaná zvýšenou teplotou, tedy termooxidací, nebo také oxidaci katalyzované UV zářením, též fotooxidací. K termooxidaci polymeru často dochází již v průběhu výrobního procesu, kdy je při výrobě použita příliš vysoká teplota, nebo když je polymer vystaven po dlouhou dobu kontaktu horkým stěnám reaktoru nebo v extruderu. K termooxidaci může docházet také při skladování polymeru, proto se běžně již při výrobě přidává antioxidant pro zabránění degradace polymeru ještě před distribucí zákazníkovi a následném zpracování. Nejčastěji však dochází k oxidaci při konečném používání polymerů, speciálně ve vnějším prostředí vlivem slunce, které je zdrojem obou faktorů napomáhajících oxidaci, jak infračerveného záření, tak UV záření. Zároveň oxidaci polymerů napomáhá atmosférický kyslík, proto je třeba polymer stabilizovat při jeho konečném zpracování na finální produkt. Zkráceně lze říct, že antioxidanty inhibují radikálové reakce probíhající v řetězci polymeru. [2]

Podle účinku se antioxidanty dělí do dvou skupin. První skupinou jsou primární antioxidanty a druhou jsou sekundární antioxidanty. [11]

1.2.1.1. Primární antioxidanty

Primární antioxidanty jsou ty, které působí ihned při porušení polymerního řetězce. Reagují se vzniklými radikály a tím je deaktivují. Primární antioxidanty lze dále rozdělit do dvou podskupin. První podskupinou jsou tak zvané lapače volných radikálů, které reagují s volnými radikály během iniciace a tím je deaktivují. Druhou podskupinu nazývanou donory vodíkových iontů jsou antioxidanty, které poskytnou vodíkový iont peroxoradikálům a tím zabrání jejich reakci s jiným polymerním řetězcem. [11] [12]

Hlavním typem lapačů volných radikálů jsou stericky stíněné aminy zkráceně HALS z anglického hindered amine light stabilizers, které jsou deriváty 2,2,6,6-tetramethylpiperidinu. Aminová skupina v molekule antioxidantu reaguje s peroxoradikálem a vzniká tak nitroxylový radikál. [1] [11]

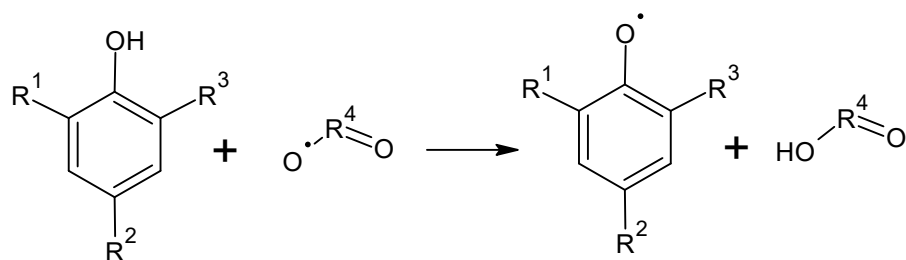


Obrázek 7: Literaturou uváděné reakce aminové skupiny s peroxoradikálem – princip působení HALS jako antioxidantu. [12]

Dalšími typy stabilizátorů používaných jako lapače volných radikálů se používají hydroxylaminy, deriváty benzofuranonu nebo modifikované fenoly. [12]

Jako donory vodíkových iontů byly dříve běžně používány sekundární aromatické aminy a diaminy. Od jejich používání se však již upustilo, protože příliš barvily polymer a tím byly pro většinu užití nežádoucí. Jejich užití přetrvalo pouze u černých kaučuků, které jsou plněny sazemí.

Mezi nepoužívanější stabilizátory na mechanismu donorů vodíkových iontů se v současné době řadí fenoly. Nepoužívají se však pro oxidaci iniciovanou UV zářením, poněvadž ji nejsou schopny efektivně inhibovat. Při reakci s radikálem peroxidu se z fenolu štěpí vodíkový proton za vzniku fenoxylového radikálu. [12]



Obrázek 8: Reakce fenolu s peroxoradikálem. [1]

1.2.1.2. Sekundární antioxidanty

Sekundární antioxidanty jsou sloučeniny, jež fungují na mechanismu rozkladu vznikajících hydroperoxidů na nereaktivní, neradikálové a poměrně stabilní produkty. Proto se také nazývají rozkladače hydroperoxidů. V reakci je hydroperoxidová skupina (–OOH) redukována na skupinu alkoholovou (–OH), přičemž se rozkladač oxiduje. [11]

Mezi využívané sekundární antioxidanty se mohou řadit fosfity a fosfony, které jsou v reakci s hydroperoxy oxidovány na fosfáty. Obvykle se do polymeru přidávají spolu se stericky stíněnými fenoly. [1] [2] [12]



Obrázek 9: Literaturou uváděná reakce hydroperoxidu s fosfitem. [1]

1.2.2. UV stabilizátory

UV stabilizátor je název pro látku aditivovanou do polymeru, která přednostně absorbuje UV záření a zabraňuje tak absorpci energie UV záření do řetězce polymeru a zabrání tak následné degradační reakci polymerního řetězce. Zjednodušeně lze říci, že aby byla životnost polymeru určeného pro vnější užití co nejdélejší, tak by měl být chráněn vhodným UV stabilizátorem, jinak jeho použitelnost může rychle klesat s délkou vystavení slunečního záření. [14]

Stabilizovat polymer proti účinkům UV záření lze taktéž přidáním plniv nebo pigmentů, které jsou schopny záření dostatečně efektivně odrazet. Nejlepší jsou bílé pigmenty, ty mají nejvyšší odrazivost záření. Příkladem takového pigmentu je oxid titaničitý TiO_2 , lépe řečeno jeho rutilová modifikace. Další globálně využívaný pigment je oxid zinečnatý ZnO , používaný v čistém prostředí nebo oxid železitý Fe_2O_3 , používaný ve znečištěném prostředí. [12] [14]

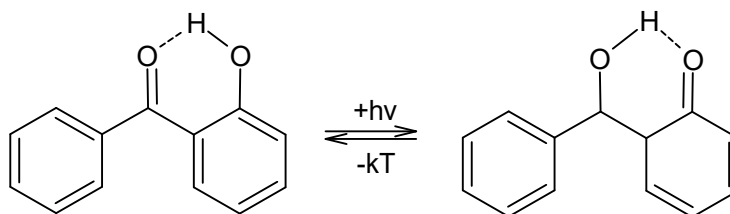
Dalším způsobem, jak snížit nebo zamezit degradaci polymeru, je použít látky, které UV záření pohlcují. Typickým příkladem jsou aktivní saze. Ty jsou ale pro svou černou barvu

z důvodu absorpce záření jak části UV, tak VIS používány pouze pro výrobky tmavé barvy, kterými jsou převážně kaučuky. [1]

1.2.3. UV absorbéry

UV absorbéry fungují na principu absorpce vysokoenergetického (UV) záření a následnou přeměnu energie tohoto záření na neškodné záření o nižší energii, převážně NIR v menší míře i v oblasti VIS. UV absorbéry tedy musí absorbovat energii záření právě z oblasti UV spektra, ale nesmí podléhat degradaci při vystavení UV záření. UV absorbéry se musí používat při stabilizaci výrobků s určitou tloušťkou. Pro jejich správnou funkci musí být zaručena určitá absorpční hloubka, nelze je tedy využít pro stabilizaci filmů nebo fólií.

Mezi běžně využívané UV absorbéry spadají hydroxybenzofenony. 2-hydroxybenzofenon absorbuje záření o vlnové délce 230–260 nm. Různé substituenty mohou tento interval posunout do rozmezí mezi 300–400 nm. Substituenty je třeba volit rozumně, některé totiž dokážou posunout absorpci i nad 400 nm, čímž dochází k zežloutnutí polymeru. Po absorpci energie záření molekulou dojde k přesmyku vodíku, přičemž při zpětné reakci dojde k vyzáření tepelné energie.[11] [14]

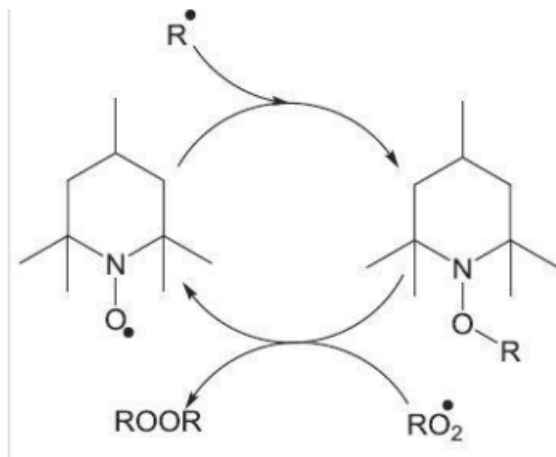


Obrázek 10: Přesmyk vodíku při absorpci UV záření molekulou 2-hydroxybenzofenonu a následná emise tepelného záření. [12]

1.2.3.1. HALS

Stabilizátory HALS, neboli stericky stíněné aminy, které již byly zmíněny v kapitole antioxidanty, lze zařadit i do kapitoly UV absorbérů. HALS samy neabsorbují záření z oblasti UV ani VIS, ale působí proti degradaci polymeru tím, že jsou schopny odchyťovat radikály přítomné v polymeru a průběžně je likvidovat. Tyto radikály vznikají působením UV záření, a tedy působí fotooxidaci polymeru. Proces odstranění volného radikálu se nazývá Denisův cyklus a obecně jej lze popsat tak, že HALS reagují s počátečním peroxoradikálem polymeru znázorněným ROO* a alkyldradikály polymeru R*, které vznikají reakcí polymeru s kyslíkem. Tím zabraňují další radikálové oxidaci. Molekuly HALS se tímto způsobem oxidují na

aminoxylové radikály. Mají ovšem schopnost se v průběhu sérií dalších radikálových reakcí regenerovat do své původní podoby a tím je u nich zaručena vysoká účinnost a dlouhodobá životnost. HALS lze použít i pro stabilizaci tenkých výrobků, jako jsou filmy a fólie – tloušťka materiálu na účinnost HALS nemá žádný vliv. [15]



Obrázek 11: Obecně uváděné schéma Denisova cyklu. [14]

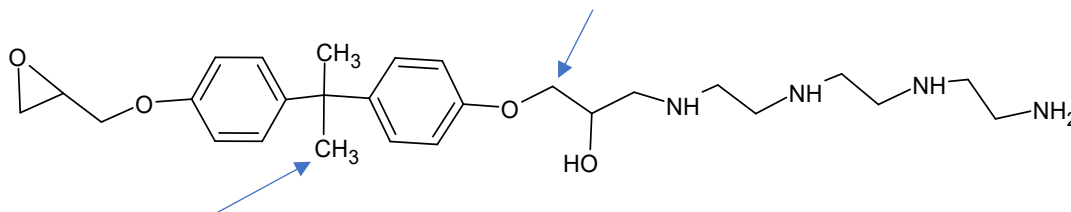
1.3. Degradace epoxidových pryskyřic vlivem vnějšího prostředí

Během doby životnosti materiálů dochází k jeho změnám na základě chemické i fyzikální povahy, a tedy může degradovat. Rychlost a způsob degradace závisí především na vnějších podmínkách a vlivech, kterým je polymer vystaven. Nejčastěji se jedná o oxidaci založenou při vzniku kyslíkových radikálů. Postupem času tak je řetězec napadán radikály a vznikají skupiny C=O. Postupně tak dochází k nevratnému procesu zhoršení chemických i mechanických vlastností, a tím pádem ke znehodnocení polymeru. [1] [2]

1.3.1. Způsob degradace

Epoxidové pryskyřice jsou poměrně citlivé na UV záření. Samozřejmě i jejich fotodegradační mechanismus závisí na jejich chemické struktuře. Fotodegradace vede k zabarvení materiálu a ke změně jeho fyzikálních vlastností. V 80. letech bylo prokázáno, že fotoiniciační typy degradace se v podstatě odvozují od fenolové části pryskyřice, zatímco šíření degradačních procesů závisí především na koncentraci aminu a na elektronové hustotě na dusíkovém atomu. Nedávno bylo studiem fotochemického chování fenolové pryskyřice diglycidyletheru bisfenolu-A zjištěno, že mechanismus degradace především zahrnuje reaktivitu aromatické éterové části a štěpení vazby CH₃-C isopropylidenové skupiny. Hlavní fotooxidativní dráha epoxidové pryskyřice zahrnuje odtržení vodíkového atomu na sekundárním uhlíkovém atomu umístěném v alfa pozici k éterové vazbě. Po oxidaci vznikají

různé radikály, převážně prekurzory ketonů, karboxylových kyselin na konci řetězce, esteru nebo laktonu, fenolových nebo chinonových skupin, případně methanolu. Místa oxidace naznačují šipky. [16]



Obrázek 12: Místa degradace epoxidové pryskyřice

1.3.2. Vliv světelného záření

Pokud je polymer vystaven slunečnímu záření, dochází v jeho řetězci k absorpci energie fotonů elektromagnetického záření. To způsobí fotochemické reakce, které postupně narušují polymerní řetězce a vedou až k degradaci celého polymeru. Z celkové sluneční radiace, která dopadá na povrch Země, je asi 5 % záření v UV oblasti. Z toho je až 99 % typu UVA o vlnové délce 400–315nm a další typy UV záření jsou pohlceny vzdušným kyslíkem v atmosféře. Toto záření je vysokoenergetické a je nejvíce pohlcováno polymery, převážně pak jejich dvojnými vazbami. Tím pádem má na degradaci polymerů největší vliv. Stupeň degradace polymerů vystaveným tomuto záření závisí jak na době vystavení UV záření, tak na jeho intenzitě.

Při absorpci fotonu elektromagnetického záření dochází k excitaci polymeru. V tomto stavu může dojít v polymeru k několika jevům – molekula se může zbavit svojí přebytečné energie fosforescencí, fluorescencí nebo vyzářením energie ve formě IR. Nejčastěji však dochází k různým fotochemickým reakcím, které mohou způsobit až štěpení polymerního řetězce. [16] [17]

1.3.3. Vliv tepla

Přibližně 50 % slunečního záření je ve formě IR záření, tedy tepelného záření. Samotné IR záření je dlouhovlnné a nízkoenergetické a nevyvolává v polymeru žádné fotochemické reakce působící jeho degradaci. Při vystavení polymeru IR záření se však zvyšuje teplota polymeru jak na jeho povrchu, tak uvnitř. Podle Arrheniovy teorie vyšší teplota obecně katalyzuje průběh reakce. Fotoreakcí iniciované změny způsobené UV zářením jsou tedy vlivem IR záření urychleny, což přispívá k rychlosti degradace polymeru. [17]

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Obrázek 13: Arrheniova rovnice určuje závislost rychlostní konstanty rovnice na teplotě. [17]

1.3.4. Vliv vody

Velice důležitý faktor zásadní při degradaci polymeru je voda. Při expozici polymeru se voda dostává do vnitřní struktury polymeru, kde může působit jako změkčovadlo. Dále může být schopna daný polymer nabobtnat nebo jinak rozrušit nadmolekulární strukturu polymeru. Zároveň je voda esenciální pro existenci a růst mikroorganismů, a ty mohou polymer do značné míry narušovat. V jistých případech také může voda dokonce vymývat změkčovadla z objemu polymeru.

Voda je ve značné míře zastoupena i v atmosféře, vlhkost hraje zásadní roli při degradačních procesech v polymeru. Při styku polymeru s vlhkým prostředím dochází buď k adsorpci vody na povrch polymeru nebo dochází ke vniknutí vody do objemu polymeru. V obou těchto případech dochází k poklesu dielektrických vlastností polymeru, hlavně k urychlení koroze polymeru. Dále může voda již vniklá do objemu polymeru při nižších teplotách mrznout, a led, s vyšším objemem než voda, poté může působit i mechanické poškození uvnitř polymeru. [19]

1.3.5. Vliv kyslíku

Kyslík je zásadní faktor, který má vliv při degradaci polymeru. Kyslík je zastoupen v zemské atmosféře přibližně z 21 %. Jelikož podporuje oxidačně redukční procesy v polymeru, tak svou přítomností urychluje stárnutí polymeru a tedy i jeho degradaci. Během oxidace může docházet v polymerním řetězci ke změnám funkčních skupin a v některých případech až k samotnému štěpení řetězce. Odolnost polymerního řetězce vůči působení kyslíku se snižuje s rostoucím počtem dvojných vazeb. Účinek kyslíku nabývá na intenzitě ve vlhkém prostředí a zároveň roste za působení UV záření. [1] [20]

1.3.6. Vliv větru

V neposlední řadě lze mezi vlivy mající význam při degradaci zařadit i vítr. Ten sám o sobě nemá příliš značný vliv na degradaci polymeru, ale může sloužit k přenášení

atmosférických nečistoty jako je pyl, prach, saze nebo jiné částice, které následně mohou urychlovat degradaci polymeru. Zároveň mohou být větrem přenášeny i mikroorganismy, které se mohou uchytit na povrchu polymeru. Epoxidové pryskyřice převážně mají schopnost odolávat dlouhodoběji těmto jevům, avšak tvrdidla, změkčovadla, nebo výchozí suroviny a jiná aditiva mohou tomuto vlivu odolávat hůře. [1] [2]

1.3.7. Vliv změn teplot

Během dne běžně dochází ke kolísání teplot na tmavých površích až o desítky stupňů, a to způsobuje změnu rozměrů polymeru. Ty mohou způsobovat vnitřní pnutí polymeru, které může vést až ke vzniku mikroskopických trhlinek v materiálu. Změna teplot může také zapříčinit změnu nadmolekulární struktury polymeru tím, že sníží či zvýší podíl krystalinity a to většinou bude vést ke změnám rychlosti stárnutí, propustnosti vodě, kyslíku, ozonu případně jiným plynům a částicím polymerem. [1]

1.3.8. Vliv mikroorganismů

Velmi častým jevem působícím degradaci polymeru, v závislosti s působením biologických činitelů, je biologická koroze. V případě kontaktu polymeru s mikroorganismy často dochází ke změně chemického složení materiálu. Mikroorganismy mohou naleptávat povrch, čímž mohou způsobit až proděravění povrchu polymeru. Některé mikroorganismy působí na samotný polymer, jiné mohou narušovat pouze určité složky polymeru, jako jsou změkčovadla, plniva, stabilizátory, barviva, pigmenty, výztuže, částicové kompozity, zbytky emulgátorů, či jiná aditiva, obsažená v polymeru. Plniva na organické bázi jsou obecně nejvíce náchylná na působení mikroorganismů. [21]

1.3.9. Vznik umělého kamene pojeného epoxidovými pryskyřicemi

Před použitím epoxidové pryskyřice jako pojiva umělého kamene, byl tento materiál v restaurátorství užíván ke konsolidaci kamene, lepení upadlých částí a přípravě tmelících hmot. Přípravou umělého kamene pro tmely nebo pro tvorbu faksimilií se zabýval na začátku první poloviny 70. let 20. století Ústav teoretických základů chemické techniky. Jednalo se o umělý kámen skládající se z přírodního sypkého materiálu, převážně písku, plastifikátoru a epoxidové pryskyřice.

Vyznačoval se dobrou plasticitou pro tvarování. Dále napodoboval přírodní kámen a umožňoval různou barevnost. Stálost pigmentů v tomto tmelu byla zaručena inertní povahou všech použitých složek. V neposlední řadě byl odolný vůči biologickému napadení. [10] Později se výzkumem umělého kamene založeného na epoxidové pryskyřici zabývala Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, a to mezi lety 1983 až 1988. Tato instituce zkoumala možné užití epoxidové pryskyřice v tehdejší restaurování [22, 23] a systematicky testovala vlastnosti umělého kamene pojeného epoxidovou pryskyřicí. [24, 25, 26, 27]

1.3.10. Způsob konsolidace

Konsolidace probíhá nanášením konsolidační pryskyřice přímo na vzorky tvořené jako „degradované sochy“. Tyto vzorky byly připraveny podle postupu uvedeného níže a byly u nich poté měřeny hodnoty pevnosti tříbodovým ohybem. Všechny pryskyřice byly testovány v několika stupních změkčení. Většině z nich byla ještě viskozita upravena pomocí reaktivního ředidla vybraného typu proto, aby byla pryskyřice schopna co nejlépe zatéct do objemu pórovitého repliky umělého kamene. Reaktivní ředidlo bylo vybráno, protože všechny předchozí práce braly pryskyřice neměkčené, případně ředěné rozpouštědly. Rozpouštědla, jako toluen nebo aceton, které výborně rozpouštěly tyto vybrané epoxidové pryskyřice, rozpouštěly nebo nabotnávaly i původně použité pojivo v umělém kameni, tedy epoxidovou pryskyřici CHS 324. Případně byly schopné rozbít původní struktury vytvrzené pryskyřice a tím snižovaly celkovou pevnost připravených vzorků. Použitím pryskyřice naředěné reaktivním ředidlem, namísto ředění klasickými rozpouštědly, tato dodatečná degradace nehrozí. [28, 29]

1.3.11. Snížení viskozity konsolidantů

Snížení viskozity je možné dosáhnout přidáním reaktivního ředidla, jako například CHSE RR 800, což je 1,4-butandiol diglycidylether. Díky své struktuře bude také odolávat degradaci povětrností. Toto ředidlo má viskozitu v rozmezí 10-25 mPa.s a tedy dokáže i v malém množství dostatečně snížit viskozitu i epoxidové pryskyřici CHS 324 o viskozitě okolo 40000 mPa.s.

Snížení viskozity bylo provedeno i u produktu společnosti Synpo a.s. a jejich pryskyřice Veropal UV+100.

Některé z nejběžněji používaných reaktivních ředidel jsou znázorněny v tabulce č.1.

Tabulka 1: Typy reaktivních ředidel

VÝROBEK	TYP	VISKOZITA (25°C, mPas)	EPOXIDOVÝ INDEX (mol/kg)
CHS-EPOXY RR 300	Polypropylenglykol diglycidyleter	40 - 90	2,90 - 3,30
CHS-EPOXY RR 330	C12-C14 alkyl glycidyleter	5 - 10	2,94 - 3,70
CHS-EPOXY RR 550	o - kresyl glycidyleter	5 - 10	5,35 - 5,70
CHS-EPOXY RR 690	Trimetylol propan triglycidyleter	100 - 250	7,20 - 7,70
CHS-EPOXY RR 700	1,6 - Hexandiol diglycidyleter	15 - 25	6,70 - 7,20
CHS-EPOXY RR 800	1,4 - Butandiol diglycidyleter	10 - 25	7,60 - 8,10

2. Experimentální část

V experimentální části diplomové práce byly studovány vybrané druhy epoxidových pryskyřic používané jako pojivo při tvorbě umělého kamene, dříve využívaného pro tvorbu faksimilií sochařských děl. Tyto epoxidové pryskyřice byly následně kompletně charakterizovány naměřenými vlastnostmi, které jsou v daném použití zásadní.

U pryskyřic v tekutém stavu byla stanovena hustota, dynamická viskozita a epoxidový ekvivalent. U použitých tvrdidel v tekutém stavu byla stanovena hustota, viskozita a aminové číslo, resp. čistota daného tvrdidla.

Pryskyřice byly vytvrzeny vybraným aminovým tvrdidlem.

Pro dotvrzení byl použit způsob při jednom dni při laboratorní teplotě a následně jeden den při 50 °C. Poté bylo se vzorky dále manipulováno.

U pryskyřic byly zhotoveny vzorky buď ve formě desek se stanovenou tloušťkou, a ty byly následně rozřezány podle potřeby experimentu pro mechanické zkoušky, stanovení nasákavosti atd., nebo byly do předem vytvořených forem ze silikonového kaučuku odlévány a poté pouze mírně upravovány. Případně byly tvořeny tělíska z plast-betonu (směsi pryskyřice a písku) takzvaným dusáním do hladkých forem z desek polypropylenu, které byly potřeny roztokem silikonového oleje v toluenu. I tyto vzorky prošly stejným postupem dotvrzení.

U vytvrzených pryskyřic byly poté měřené mechanické zkoušky tvrdost Shore D, zkouška nasákavosti a zkouška rázové houževnatosti.

Dále byly zhotoveny vzorky všech vybraných pryskyřic v čistém stavu (bez použití stabilizačních systémů) a byly provedeny dvě dlouhodobé zkoušky. První byla odolnost vůči kyselému prostředí, což je zkouška, která simuluje odolnost pojiva vůči kyselým dešťům. Druhá zkouška je odolnost proti UV záření, což je zkouška, která simuluje odolnost pojiva vůči slunečnímu záření.

Nakonec byly zhotoveny vzorky vybraných pryskyřic s přidáním stabilizátorem a byla provedena dlouhodobá zkouška: Odolnost vůči UV záření.

2.1. Charakterizace surovin

2.1.1. Epoxidové pryskyřice

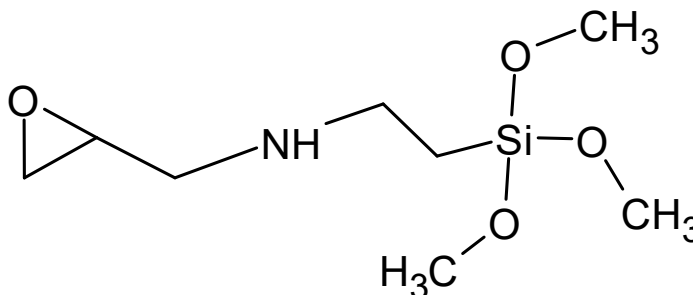
2.1.1.1. AKEPOX 1016 (složka A + B)

Tabulka 2: Charakterizace epoxidové pryskyřice AKEPOX 1016.

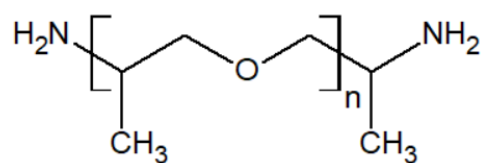
Chemické složení	[3-(2,3-epoxypropoxy)propyl]trimethoxysilan (složka A), reakční produkt di-, tri- a tetra-propoxolovaného propan-1,2-diolu s amoniakem (složka B)
Výrobce	AKEMI GmbH
Skupenství	Kapalné
Hustota [25 °C]	1,07 g.cm ⁻¹
Viskozita [25 °C]	205 mPa.s
EE/kg	3,8705
A.Č.	266,48

Vlastnosti

- Velmi nízká viskozita – snadná zpracovatelnost
- Bez rozpouštědlová pryskyřice
- Dobrá adheze na umělý kámen díky Si skupině v řetězci
- Při vytvrzování ztrácí hmotnost a objem
- Nutnost vytvrzování na vzduchu (reakce siloxanolové skupiny se vzdušnou vlhkostí)
- Bez zápachu
- Pomalé vytvrzování podle teploty podkladu až 48 h



Obrázek 14: Pryskyřice AKEPOX 1016, složka A-[3-(2,3-epoxypropoxy)propyl]trimethoxysilan.



$$n = 2 - 6$$

Obrázek 15: Pryskyřice AKEPOX 1016, složka B - Reakční produkt di-, tri- a tetrapropoxylovaného propan-1,2-diolu s amoniakem.

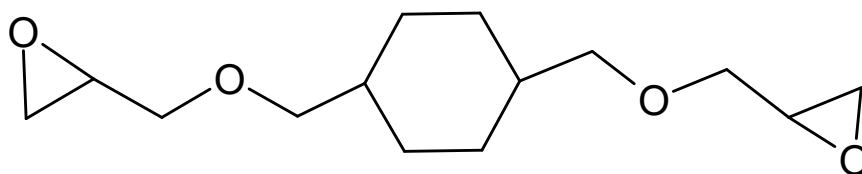
2.1.1.2. AKEPOX 5010 (složka A + B)

Tabulka 3: Charakterizace epoxidové pryskyřice AKEPOX 5010.

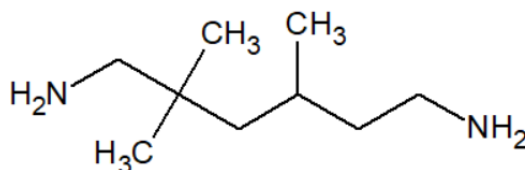
Chemické složení	cyklohexandimethanol diglycidylether (složka A), 2,2,1-trimethylhexan-1,6-diamin + 1,3-cyklohexandimethanamin (složka B)
Výrobce	AKEMI GmbH
Skupenství	Gel
Hustota [25 °C]	1,2 g.cm ⁻¹
Viskozita [25 °C]	33 Pa.s
EE/kg	4,591
A.Č.	5152,30

Vlastnosti

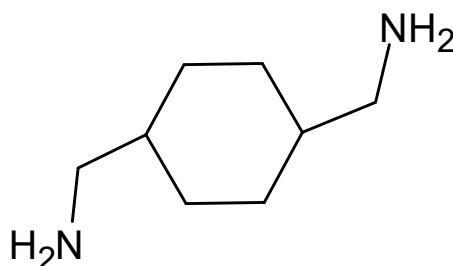
- Nízký sklon ke žloutnutí
- Vysoká plazivost kvůli gelové konzistenci
- Dobrá odolnost vůči povětrnostním vlivům
- Dobrá teplotní stabilita: od -20 °C až do 70 °C
- Dobrá rozměrová stálost vytvrzené vrstvy
- Dobrá alkalická stabilita
- Bez rozpouštědlová pryskyřice
- Dobrá přilnavost na mírně vlhkém kameni
- Zdravotně nezávadný
- Rychlé vytvrzování podle teploty cca 6 h



Obrázek 16: Pryskyřice AKEPOX 5010, složka A - cyklohexandimethanol diglycidylether.



Obrázek 17: Pryskyřice AKEPOX 5010, složka B - 2,2,1-trimethylhexan-1,6-diamin.



Obrázek 18: Pryskyřice AKEPOX 5010, Složka B - 1,3-cyklohexandimethanamin.

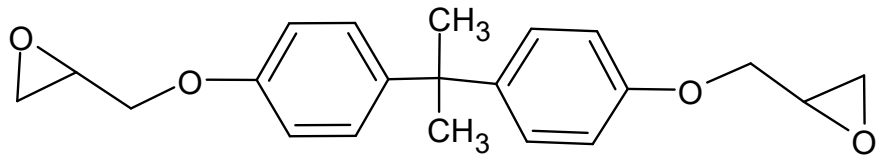
2.1.1.3. CHS-EPOXY 324

Tabulka 4: Charakterizace epoxidové pryskyřice CHS-EPOXY 324.

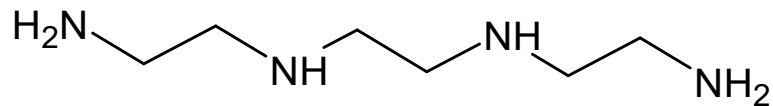
Chemické složení	bis[4-(2,3-epoxypropoxy)fenyl]propan (složka A) + triethyltetraamin (složka B)
Výrobce	Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s.
Skupenství	Viskózní kapalina
Hustota [25 °C]	1,21 g.cm ⁻¹
Viskozita [25 °C]	39297,28 mPa.s
EE/kg	2,796
A.Č.	1314,4

Vlastnosti

- Nažloutlá, viskózní kapalina
- Charakteristický zápach
- Bez rozpouštědlová pryskyřice
- Pryskyřice bisfenolového typu – diskutovatelná zdravotní závadnost
- Vysoká mechanická pevnost
- Nízká nasákavost
- Dobrá teplotní stabilita
- Vysoký sklon ke žloutnutí
- Nízká odolnost vůči povětrnostním podmínkám
- Rychlé vytvrzování podle teploty 1-3 h



Obrázek 19: Pryskyřice CHS-EPOXY 324, složka A - bis[4-(2,3-epoxypropoxy)fenyl]propan.



Obrázek 20: Tvrdivlo pryskyřice CHS-EPOXY 324 – triethyltetraamin.

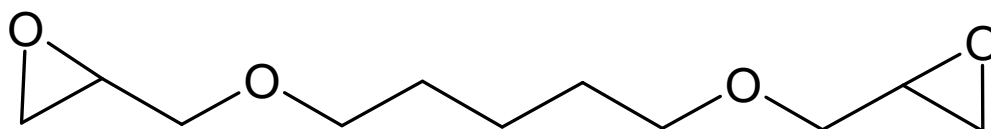
2.1.1.4. VEROPAL UV PLUS 100

Tabulka 5: Charakterizace epoxidové pryskyřice VEROPAL UV PLUS 100.

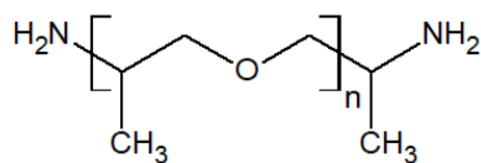
Chemické složení	1,4-butandiol-diglycidylether (složka A), Reakční produkt di-, tri- a tetra-propyloxolaného propan-1,2-diolu s amoniakem
Výrobce	SYNPO, a.s.
Skupenství	Mírně viskózní kapalina
Hustota [25 °C]	1,09 g.cm ⁻¹
Viskozita [25 °C]	852 mPa.s
EE/kg	3,693
A.Č.	4852,22

Vlastnosti

- Čirá, nízko viskózní kapalina
- Zdravotně nezávadný
- Nízká teplotní stabilita – měkne již při 40 °C
- Bez rozpouštědlová pryskyřice
- Vysoká houževnatost
- Vysoká odolnost vůči UV záření
- Vysoká odolnost vůči vodnímu prostředí
- Vysoká odolnost proti kyselému prostředí
- Velmi pomalé vytvrzování 3-8 dní



Obrázek 21: Pryskyřice VEROPAL UV PLUS 100, složka A - 1,4-butandiol-diglycidylether.



$$n = 2 - 6$$

Obrázek 22: Pryskyřice VEROPAL UV PLUS 100, složka B - Reakční produkt di-, tri- a tetra-propoxolovaného propan-1,2-diolu s amoniakem.

2.1.2. Stabilizátory

2.1.2.1. UV absorbér Tinuvin® 123

Tabulka 6: Charakterizace použitého UV absorbéru Tinuvin 123.

Chemické složení	Bis-(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)l) sebakát
CAS	129757-67-1
Výrobce	BASF
Skupenství	Čirá nebo mírně nažloutlá kapalina
Hustota [20 °C]	0,97 g.cm ⁻¹

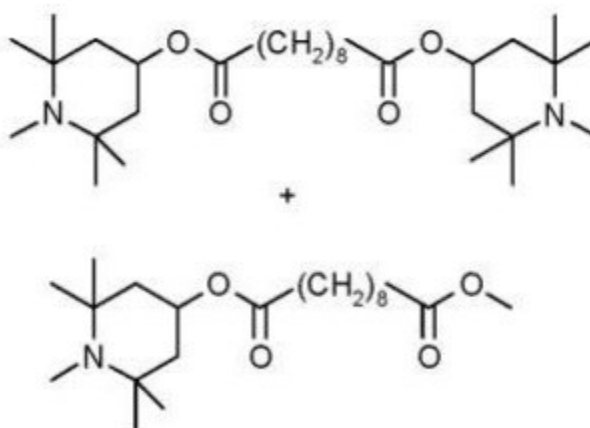


Obrázek 23: UV stabilizátor LS-123 - Bis-(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)l) sebakát

2.1.2.2. UV stabilizátor 292

Tabulka 7: Charakterizace použitého UV stabilizátoru 292.

Chemické složení	Bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)l) sebakát a Methyl 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl sebakát
CAS	41556-26-7
Výrobce	Hunan Chemical BV
Skupenství	Mírně nažloutlá kapalina
Hustota [25 °C]	0,98 g.cm ⁻¹

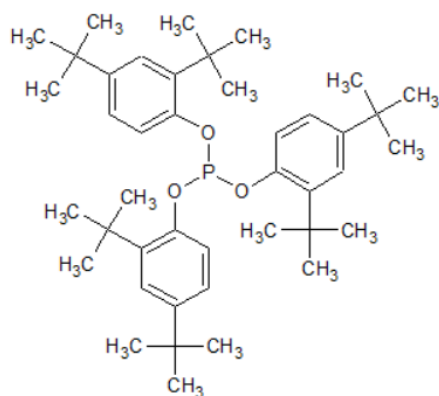


Obrázek 24: UV stabilizátor 292 Bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)l) sebakát a Methyl 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl sebakát

2.1.2.3. Antioxidant 168

Tabulka 8: Charakterizace použitého antioxidantu 168.

Chemické složení	Tris(2,4-ditert-butylphenyl)fosfit
CAS	31570-04-4
Výrobce	Polymer Add Pte. Ltd.
Skupenství	Bílý prášek

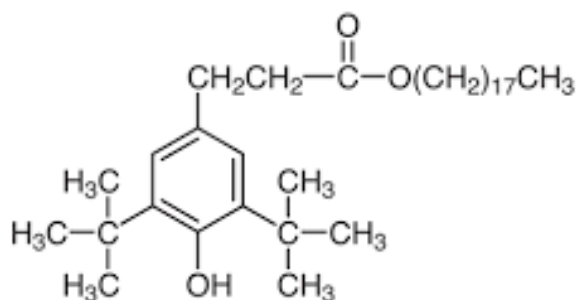


Obrázek 25: Antioxidant 168 - tris(2,4-ditert-butylfenyl)fosfit.

2.1.2.4. Antioxidant 1076

Tabulka 9: Charakterizace použitého antioxidantu 1076

Chemické složení	Oktadecyl-3-(3,5-di-terc-butyl-4-hydroxyfenyl) Propionát
CAS	2082-79-3
Výrobce	Polymer Add Pte. Ltd.
Skupenství	Bílý prášek

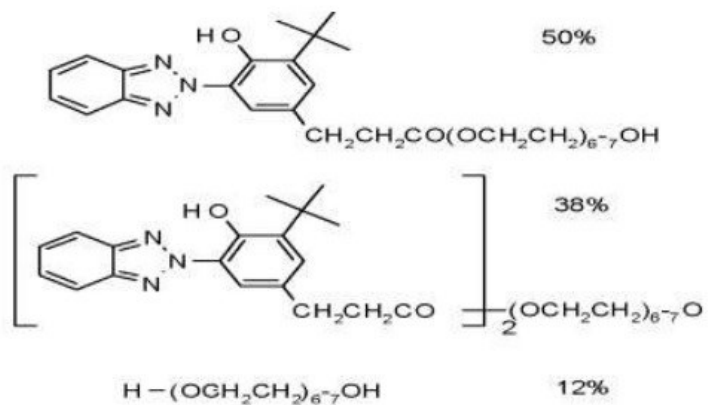


Obrázek 26: Antioxidant Oktadecyl-3-(3,5-di-terc-butyl-4-hydroxyfenyl) Propionát

2.1.2.5. UV absorbér 1130

Tabulka 10: Charakterizace použitého UV absorbéru 1130

Chemické složení	(3-(2-H-Benzotriazol-2-yl)-4-hydroxy-5-tercbutylfenyl)-propionová kyselina a Bis(3-(2-H-Benzotriazol-2-yl)-4-hydroxy-5-tercbutylfenyl)-propionová kyselina a polyethylen glykol
CAS	104810-47-1 a 104810-48-2 a 25322-68-3
Výrobce	Hunan Chemical BV
Skupenství	Mírně žlutá kapalina



Obrázek 27: UV absorbér 1130

2.2. Příprava vzorků

Vytvrzené vzorky jednotlivých pryskyřic byly připraveny dvěma způsoby.

Prvním způsobem bylo použití dvou teflonových desek, které byly potřeny silikonovým olejem pro zamezení přilepení povrchu pryskyřice na desku. Mezi tyto dvě desky byl vložen drát tvaru „U“ specifické tloušťky v gumové hadičce a desky byly následně svorkami připnuty k sobě. Vznikla tak forma, do které je možné nalít připravenou pryskyřici.

Epoxidová pryskyřice byla smíchána ve vhodném poměru dle receptury s tvrdidlem, popřípadě se složkou B a pomocí kotvového míchadla byla směs kvantitativně promíchána po dobu alespoň 10 minut. Směs byla následně vložena do exsikátoru a bylo přivedeno vakuum pro eliminaci bublinek. Po 5 minutách ve vakuu byla pryskyřice vyndána a horní vrstva pryskyřice z kelímku, kde se bublinky usadily, byla odstraněna. V případě tvorby vzorků pryskyřice se stabilizátorem byla přidána směs stabilizátorů (UV stabilizátor, UV absorbér, antioxidant) v určitém poměru dle receptury a následně dispergátorem kvantitativně rozdispergována po dobu alespoň 10 minut. U těchto vzorků byla provedena eliminace bublinek vakuem až po přimíchání stabilizátorů.

Směs byla dále z kelímku pomalu nalita do předem vyhřáté formy až po okraj a poté se nechala 24–48 h stát, aby pryskyřice vytvrdla. V případě dotvrzení vzorků byla forma vložena do sušárny a ohřívána na 50 °C po dobu 24 h. Po vytvrzení byly sundány svorky a desky byly rozdělaný. Vzniklá deska epoxidové pryskyřice o tloušťce 10 mm byla automatickou pilou nařezána na vzorky požadované velikosti.

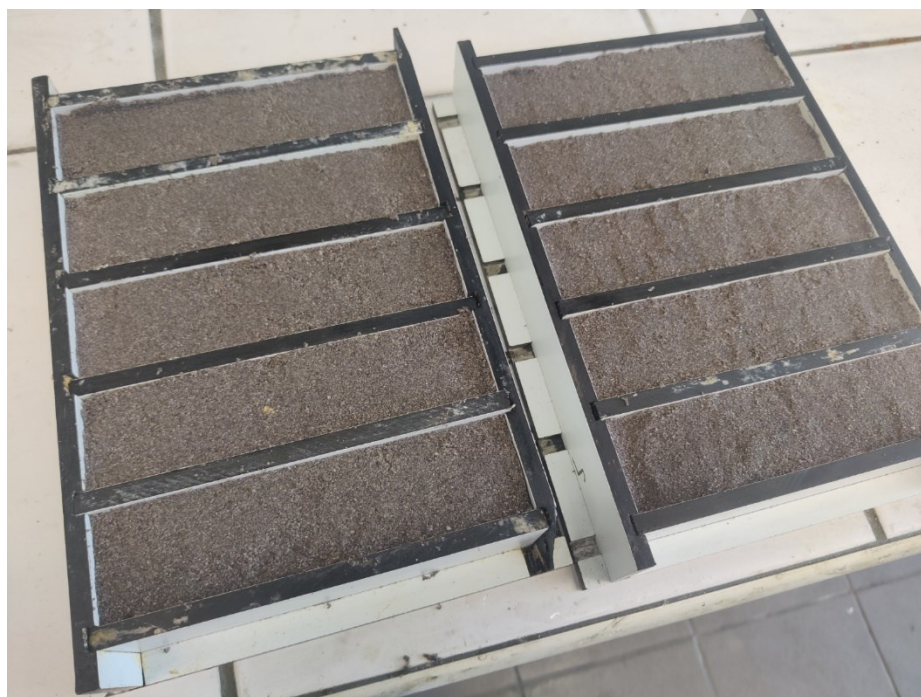
Pryskyřice AKEPOX 1016 potřebuje na vytvrzení kontakt se vzduchem, resp. vzdušnou vlhkostí, proto byla použita jiná metoda tvorby vzorků. Namíchaná a odbublinkovaná směs složek pryskyřice A a tvrdidla B byla nalita do předem vytvořených forem ze silikonového kaučuku požadovaného tvaru a poté se formy nechaly 24–48 h stát, aby pryskyřice vytvrdla. Vytvrzené vzorky byly vyjmuty z formy a případně upraveny na požadovaný tvar na brusce. Poté byly také dotvrzeny popsáním způsobem.

Konsolidační testy byly provedeny na zkušebních tělesech o rozměrech 160 mm × 40 mm × 40 mm (délka × šířka × výška) a byly použity pro zkoušky a měření vybraných fyzikálně-mechanických vlastností. Směs pro tvorbu těles byla stanovena na základě výsledků vstupních zkoušek receptur, které se hodnotily pomocí ultrazvukové transmise na Fakultě restaurování UPCE. Hodnoty rychlosti transmise nepřímo odpovídají míře celistvosti materiálu, proto byl na základě hodnot rychlosti transmise ultrazvuku a navržených laboratorních receptur s různým obsahem pojiva vybrán jediný poměr, u kterého se rychlosti s degradovaným originálem

přibližně shodovaly. Tento poměr odpovídal hmotnostnímu poměru složek 1:10 (pojivo: plnivo). Jako pojivo byla zvolena stejná dvousložková epoxidová pryskyřice, jako při tvorbě faksimilií v letech 1983-1994, tedy CHS EPOXY 324, dříve známá pod označením EPOXY 1200 s tvrdidlem P11, která je stále dostupná na trhu.



Obrázek 28: Forma na odlévání pryskyřice.



Obrázek 29: Formy pro tvorbu těles 40x40x160 mm.

2.3. Stanovení obsahu epoxidových skupin dle Jaye

Epoxidový ekvivalent byl stanoven dle normy ČSN EN 1877-1 pomocí titrace vzorku epoxidové pryskyřice na indikátor krystalovou violet, kdy roztok přechází z fialového do modrozeleného zbarvení. V titrační baňce tak probíhá reakce, resp. adice bromovodíku vzniklého in situ z odměrného roztoku kyseliny chloristé a kvartérní amoniové soli. Titrace byla provedena 3x u každého vzorku epoxidové pryskyřice. [2]

Výpočet byl proveden podle vzorce:

$$\frac{EE}{kg} = \frac{(A - B) \cdot f \cdot 0,1}{n}$$

Kde:

EE/kg = epoxidový ekvivalent/kilogram

A = spotřeba 0,1 M kyseliny chloristé při titraci vzorku [ml]

B = spotřeba 0,1 M kyseliny chloristé při titraci na slepém pokusu [ml]

f = faktor 0,1 M kyseliny chloristé

n = navážka vzorku [g]

Postup stanovení

Na analytických vahách bylo naváženo 0,2-0,5 g vzorku pryskyřice a navážka byla rozpuštěna v 25 ml chloroformu. Byl přidán 1 g hexadecyltrimethylamoniumbromidu v tuhém stavu a vzorek byl titrován 0,1 M roztokem kyseliny chloristé v ledové kyselině octové na indikátor krystalová violet do modrozeleného zbarvení. Následně byl za stejných podmínek proveden i slepý pokus.

2.4. Stanovení aminového čísla tvrdidla

Dle ČSN EN 1877-2 bylo pro tvrdidlo na aminové bázi vypočítáno aminové číslo. Je to hodnota, která udává počet mg KOH ekvivaletní aminovým skupinám v 1 g stanovovaného tvrdidla. Aminové číslo je stěžejní pro charakteristiku látek s aminovými skupinami a lze jej využít i pro výpočet čistoty používaného tvrdidla. Aminové číslo nám však nezaznamená dusík, který je obsažený v amidové skupině a stejně tak nelze stanovit primární, sekundární ani terciální aminoskupiny u neznámých látek. [2]

Postup stanovení

Na analytických váhách bylo do 100 ml odměrné baňky naváženo cca 0,5-0,7 g vzorku a doplněno po rysku ledovou kyselinou octovou. Z odměrného roztoku bylo následně odpipetováno přesně 5 ml roztoku do titrační baňky. Následně bylo přidáno dalších 20 ml ledové kyseliny octové. Tento roztok byl poté titrován 0,1M roztokem kyseliny chloristé v ledové kyselině octové na krystalovou violeť z fialového do modrozeleného zabarvení. Pokus byl proveden třikrát a následně byl proveden i slepý pokus.

Výpočet aminového čísla lze provést podle vzorce:

$$a. \text{ č.} = \frac{(A - B) \cdot f \cdot 5,611 \cdot z}{n}$$

Kde:

A = spotřeba 0,1 M kyseliny chloristé v ledové kyselině octové na titraci [ml]

B = spotřeba 0,1 M kyseliny chloristé v ledové kyselině octové na slepý pokus [ml]

f = faktor 0,1M kyseliny chloristé v ledové kyselině octové

z = faktor zředění (v tomto případě z = 20)

n = navážka vzorku [g]

2.5. Stanovení viskozity dle Höpplera

Stanovení viskozity dle Höpplera je analytická metoda, která slouží ke stanovení hodnoty viskozity kapalin a využívá se Höpplerova viskozimetru. Höpplerův viskozimetr funguje na principu propadu skleněné kuličky o definovaném průměru zatížené vybraným zatížením skleněnou kyvetou definovaného rozměru, naplněnou měřenou kapalinou. Měří se čas, po kterém kulička propadne daným úsekem kyvety. [2]

Postup stanovení

Nejprve byla kyveta naplněna epoxidovou pryskyřicí po horní rysku a poté byla vložena do nádoby opatřené termostatem a elektrickým ohřevem, kde byla kyveta vytemperována na 25 °C. Následně byla vybrána kulička a vhodné závaží, které bylo umístěno na nosník závaží. Poté byla kulička vložena do kyvety a celé zařízení se nechalo vytemperovat na 25 °C. Poté byla sledována dráha propadu kuličky a měřen čas, po který kulička prochází kyvetou, až po spodní rysku na úchylkoměru. Měření bylo provedeno 5x a poté byl pro výpočet použit aritmetický průměr těchto hodnot.

Výpočet lze provést podle vzorce:

$$\eta_{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = kpt \text{ [mPa.s]}$$

Kde:

$\eta_{25\text{ }^{\circ}\text{C}}$ = naměřená viskozita epoxidové pryskyřice při 25 °C

k = konstanta kyvety

p = zatížení

t = čas průchodu kuličky mezi horní a spodní ryskou [s]



Obrázek 30: Höpplerův viskozimetr. [20]

2.6. Stanovení nasákavosti ve vodě

Nasákavost je schopnost vytvrzené epoxidové pryskyřice přijímat vodu do svého objemu. Stanovuje se dle ČSN EN ISO 62 (640112) v procentech, jako poměr hmotnosti vody pohlcené zkušebním vzorkem ke hmotnosti vysušeného vzorku (absolutní hmotnostní nasákavost).

Obvykle se provádí 2 druhy stanovení: Stanovení nasákavosti vody při laboratorní teplotě a stanovení nasákavosti vody za varu.

Toto stanovení je velice důležité pro charakteristiku epoxidových pryskyřic využívaných při tvorbě umělého kamene a pro tvorbu faksimilií. Pohlcená voda totiž může způsobit bobtnání pryskyřice, tvorba ledu uvnitř objemu sochy taktéž může způsobit mechanické poškození umělého kamene. Voda také urychluje degradační procesy v pryskyřici

vlivem možného průniku nečistot a také dává prostor pro růst mikroorganismů, které mohou způsobovat biodegradaci, čímž výrazně urychlují stárnutí materiálu.

Stanovení nasákavosti vody při laboratorní teplotě – postup stanovení

Vzorky pryskyřice jsou umístěny do sušárny vyhřáté na 50 °C. Po 24 hodinách, kdy jsou vzorky vysušeny, jsou přesunuty do exsikátorů pro zchladnutí a následně zváženy. Zvážené vzorky jsou umístěny do nádoby s demineralizovanou vodou při laboratorní teplotě tak, aby se co nejméně dotýkaly stěn nádoby nebo sebe navzájem. Vzorky musí být do vody ponořeny kompletně celé. Ve vodě jsou vzorky ponechány 24 h. Po uplynulém času jsou vzorky z vody vyjmuty, povrchově usušeny a co nejrychleji se zváženy.

Výsledná nasákavost vody NV se vyjádří vztahem:

$$NV = \frac{m_n - m_s}{m_s} \cdot 100$$

Kde

NV = nasákavost [%]

m_n = hmotnost vzorku po zkoušce nasákavosti [g]

m_s = hmotnost vysušeného vzorku

Stanovení nasákavosti vody za varu – postup stanovení

Vzorky stanovované pryskyřice jsou umístěny do sušárny vyhřáté na 50 °C. Po 24 hodinách, kdy jsou vzorky vysušeny, jsou vzorky přemístěny do exsikátoru a po zchladnutí zváženy. Zvážené vzorky jsou umístěny do nádoby s demineralizovanou vodou v držáku tak, aby se co nejméně dotýkaly navzájem nebo stěn nádoby. Voda je přivedena k varu. Vzorky jsou do vody kompletně ponořeny. Vzorky jsou ve vroucí vodě ponechány 30 minut. Voda se pravidelně doplňuje, aby nedošlo k poklesu hladiny pod horní hranu vzorků. Po uplynutí stanoveného času jsou vzorky z vody vyjmuty, povrchově usušeny a co nejrychleji zváženy.

Výsledná nasákavost NV se vypočítá stejným způsobem jako u předešlého stanovení.

2.7. Stanovení tvrdosti podle Shoreho

Na rozdíl od ostatních metod (tvrdost podle Brinella, Knoop, Vickerse), zkouška tvrdosti dle Shoreho se řadí mezi dynamické zkoušky tvrdostí materiálů. Vnikající těleso –

intendor tvaru jehly se do zkoušeného tělesa vtlačuje rázovou silou za pomoci kalibrované pružiny ve směru kolmém k povrchu vzorku.

Dle normy lze použít až 8 různých vnikajících těles, 4 různé zkušební zařízení a 5 různých typů pružiny.

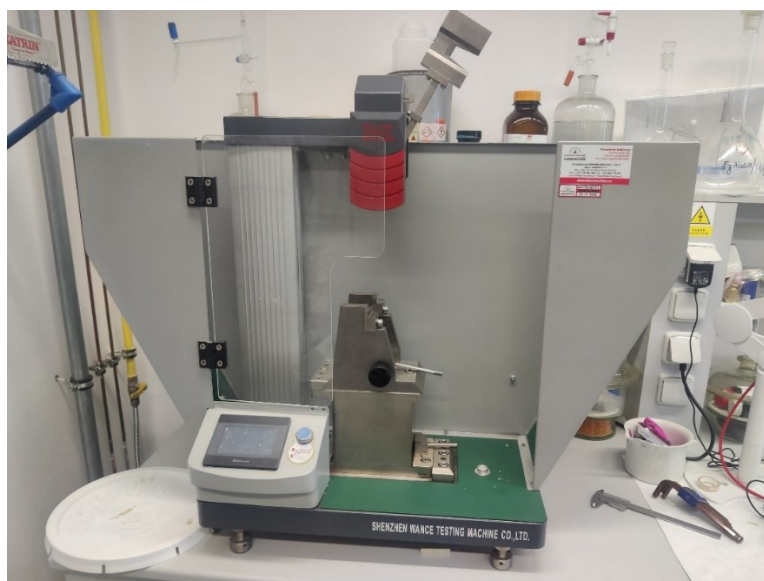
Měření tvrdosti podle Shoreho bylo prováděno podle normy ČSN EN ISO 868 (640624). U každého zkušebního vzorku bylo provedeno minimálně 10 měření a jako výsledek byl vzat aritmetický průměr těchto hodnot. [2] [30]



Obrázek 31: Tvrdoměr, na kterém bylo prováděno měření tvrdosti metodou Shore D.

2.8. Zkouška rázové houževnatosti dle Sharpyho

Měření rázové houževnatosti je dynamická zkouška využívána k určení schopnosti vzorku odolávat rázu dopadajícího závaží. Určuje kolik energie je vzorek schopen absorbovat před jeho přelomením.



Obrázek 32: Přístroj na měření rázové houževnatosti dle Sharpyho

2.9. Zkouška v ohybu

Měření zkoušky pevnosti v ohybu je zkouška využívaná při specifikaci vlastností těles, která umožňuje ohnout vzorek a pomocí sledování hodnot, jako je průhyb vzorku, působící síly a napětí, vyhodnotit různé veličiny. Během zkoušky v ohybu dochází k deformaci zkoušeného tělesa a působící síla způsobuje ohyb vzorku až do jeho lomu. Tato zkouška se obvykle provádí za účelem stanovení tažnosti, pružnosti, a hlavně odolnosti materiálu vůči lomu. [2]

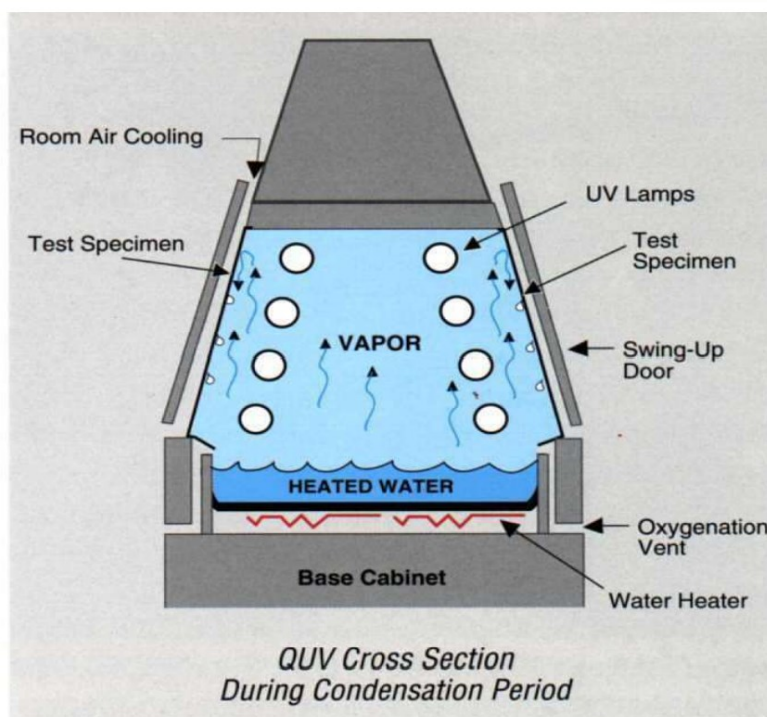
Výsledkem měření je ohybová křivka, ze které lze stanovit:

1. Maximální síla [N]
2. Maximální napětí [Mpa]
3. Průhyb při maximální síle [%]
4. Síla při porušení [N]
5. Napětí při porušení [N]
6. Průhyb při porušení [%]
7. Modul pružnosti [MPa]

Měření pevnosti v ohybu bylo provedeno na trhacím stroji INSTRON 5500. Zkušební vzorky měly rozměr 40x40x160 mm a bylo prováděno minimálně 5 měření pro každý druh vzorku. Tělisko bylo vždy vloženo na dvě podpěry válcového tvaru o průměru 10 mm, každá ve vzdálenosti 50 mm od středu a zatížení se provádí třetím válečkem stejného průměru umístěným přesně na střed těliska shora. Jako výsledek byly vypočítány průměrné hodnoty jednotlivých veličin. Zkouška byla provedena v souladu s normou ČSN EN 1015-11.

2.10. Zkušební komory

Zkušební komora QUV – Accelerated Weathering Tester od firmy Q - LAB slouží k urychlenému stárnutí polymerních materiálů a povlaků působením UV záření o vlnové délce 340 nm, ve střídajících se cyklech, s obdobím kondenzace vodní páry na vzorcích. Zkouška byla provedena dle normy ASTM G 154 Cycle 1. Cyklicky se střídá 8 hodin osvitu při 60 °C a 4 hodiny při 50 °C bez osvit. Po celou dobu je uvnitř komory 100% vlhkost. Vzorky jsou vloženy do kazet deskového tvaru a umístěny do komory. Komora byla zapnuta a vzorky byly vystaveny UV záření po dobu 10 dní. Po pravidelných intervalech byly vzorky kontrolovány, foceny a byly měřeny na IČ spektroskopii pro vyhodnocení stupně oxidace. Dále se sledovala barevnost pro indikaci stupně degradace.



Obrázek 33: Schéma testovací komory QUV accelerated weathering tester od firmy QLAB



Obrázek 34: Lamy produkující UV záření v testovací komoře QUV.



Obrázek 35: Způsob umístění vzorků v testovací komoře QUV.

2.11. Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je analytická metoda chemie založená na absorpci elektromagnetického záření z oblasti IČ o vlnových délkách 800nm – 1 mm. Vzorek je schopen

absorbovat energii tohoto záření, pouze pokud obsahuje určité vazby nebo jejich soubor. A pokud tyto vazby mohou měnit svou rotaci nebo vibraci. Po interakci molekuly a IČ záření se měří intenzita prošlého záření a vypočítá se tedy množství absorbované energie do látky. Množství absorbované energie při určitých vlnových délkách je charakteristické pro každou látku. Každé měření je reprezentováno spektrem.

2.12. Elektronový mikroskop

Elektronový mikroskop je zařízení, jež pracuje s interakcí elektronů s měřenou látkou obdobně, jako optický mikroskop se světlem a pozorovaným předmětem. Stejně jako optický mikroskop je limitován nejmenším rozlišením při největším zvětšení, to je ovšem limitováno vlnovou délkou fotonu světla. Elektrony ovšem vykazují vlastnosti jak částice, tak vlny a mají mnohem kratší vlnovou délku než fotony viditelného světla, a tak můžeme dosáhnout daleko lepšího rozlišení při zvětšení, kterého optický mikroskop není z podstaty funkce schopný.

Elektronové mikroskopy pracují několika způsoby, a to transmisí elektronů skrz látku a jejich následnou detekci nebo detekcí zpětně odražených elektronů od povrchu látky a těsně pod ní.

3. Výsledky a diskuse

3.1. Stanovení epoxidových skupin dle Jaye

Pro charakterizaci nevytvrzených pryskyřic bylo provedeno stanovení obsahu epoxidových skupin dle Jaye dle normy ČSN EN 1877-1. Pro každou pryskyřici byla provedena tři titrační stanovení a jako výsledek byl uveden aritmetický průměr těchto hodnot.

Tabulka 11: Naměřené hodnoty epoxidového ekvivalentu studovaných pryskyřic.

Typ pryskyřice	Obsah epoxidových skupin podle Jaye na kg pryskyřice
CHS EPOXY 324	2,80
VEROPAL UV PLUS 100	3,69
AKEPOX 1016	3,92
AKEPOX 5010	4,59

3.2. Stanovení aminového čísla

Charakterizace použitých tvrdidel pro vytvrzování pryskyřic byla provedena stanovením aminového čísla dle normy ČSN EN 1877-2. U každého stanovení byla provedena tři titrační stanovení a jako výsledek byl uveden aritmetický průměr těchto hodnot.

Tabulka 12: Naměřené hodnoty aminového čísla použitých tvrdidel.

Typ pryskyřice	Aminové číslo použitého tvrdidla
CHS EPOXY 324	1314,48
VEROPAL UV PLUS 100	4852,22
AKEPOX 1016	4903,65
AKEPOX 5010	5152,30

3.3. Stanovení viskozity

Viskozity studovaných pryskyřic byly stanoveny pomocí Höpplerova viskozimetru. U každé pryskyřice bylo provedeno 5 měření a jako výsledek byl uveden aritmetický průměr těchto hodnot.

Tabulka 13: Naměřené hodnoty viskozity studovaných pryskyřic.

Typ pryskyřice	Viskozita [mPa.s]
CHS EPOXY 324	39297
VEROPAL UV PLUS 100	852
AKEPOX 1016	448
AKEPOX 5010	32149

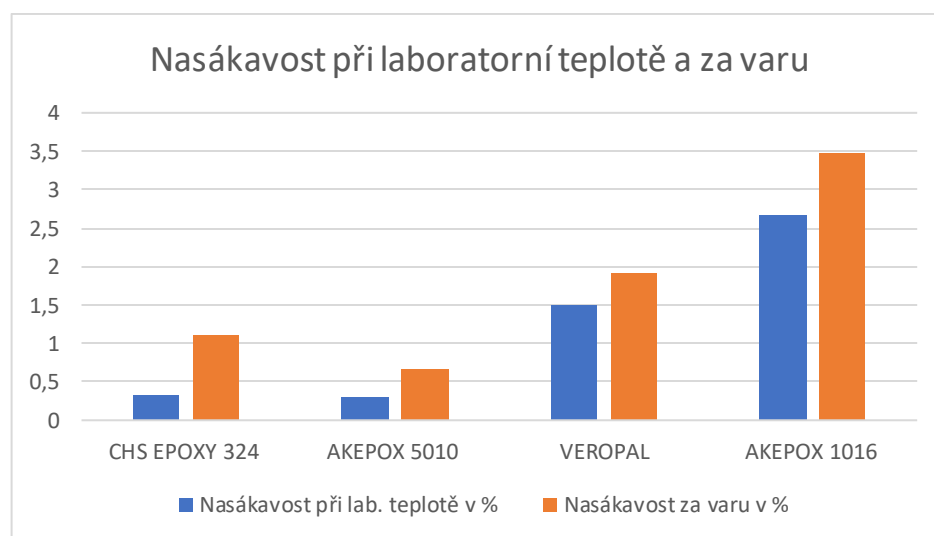
3.4. Stanovení nasákavosti

Dle normy ČSN EN ISO bylo provedeno stanovení nasákavosti vytvrzených vzorků pryskyřic v demineralizované vodě. Každá pryskyřice byla vytvrzena při laboratorní teplotě po dobu 24-48 hodin a následně byla dotvrzena při teplotě 50 °C dalších 24 hodin.

Byly provedeny dva druhy stanovení nasákavosti; nasákavost vody při laboratorní teplotě a nasákavost za varu.

Tabulka 14: Naměřené hodnoty vodní nasákavosti studovaných pryskyřic.

Vzorek	Nasákavost lab. T. [%]	Nasákavost var [%]
CHS EPOXY 324	0,34	1,12
AKEPOX 5010	0,29	0,68
EROPAL	1,51	1,92
AKEPOX 1016	2,68	3,48



Graf 1: Porovnání nasákavosti vzorků za laboratorní teploty a za varu.

Z výsledků vyplývá, že nejvyšší odolnost vůči nasákavosti vody mají vzorky pryskyřic AKEPOX 5010 a CHS EPOXY 324. Naopak vzorky pryskyřic VEROPAL a AKEPOX 1016 mají vyšší nasákavost. Nasákavost za varu je u všech pryskyřic vyšší než nasákavost při laboratorní teplotě.

3.5. Měření tvrdosti

U vybraných vzorků pryskyřic byla měřena tvrdost pryskyřic ve vytvrzeném stavu, a to metodou Shore D dle normy ČSN EN ISO 868.

Charakterizována byla pryskyřice CHS EPOXY 324 s přidavkem stabilizátorů dle technických listů každého stabilizátoru. A byla stanovena tvrdost Shore D

Tabulka 15: Porovnání tvrdostí metodou Shore D a vliv stabilizátorů

ČÍSLO MĚŘENÍ	123	292	1130	168	1076
1	83	83	83	83	83
2	83	83	83	83	83
3	83	83	83	83	83
4	83	83	83	83	83
5	83	83	83	83	83
6	83	83	83	83	83
7	83	83	83	83	83
8	83	83	83	83	83
Průměr	83	83	83	83	83

Zde je patrné, že přidané stabilizátory nemění hodnoty mechanické tvrdosti.

Dále byly charakterizovány i jednotlivé pryskyřice a některé jejich směsi.

Tabulka 16: porovnání tvrdostí metodou Shore D s ohledem na druh pryskyřice

ČÍSLO MĚŘENÍ	CHS EPOXY 324	CHS+AK-1016	CHS+Veropal	AK-5010	Veropal	AK-5010+Veropal
1	84	57	77	82	81	82
2	84	58	78	84	81	82
3	84	58	78	85	81	82
4	84	59	78	84	81	82
5	84	59	78	85	81	82
6	84	59	78	84	81	82
7	84	60	78	85	81	82
8	84	60	79	83	81	82
Průměr	84	58,75	78	84	81	82

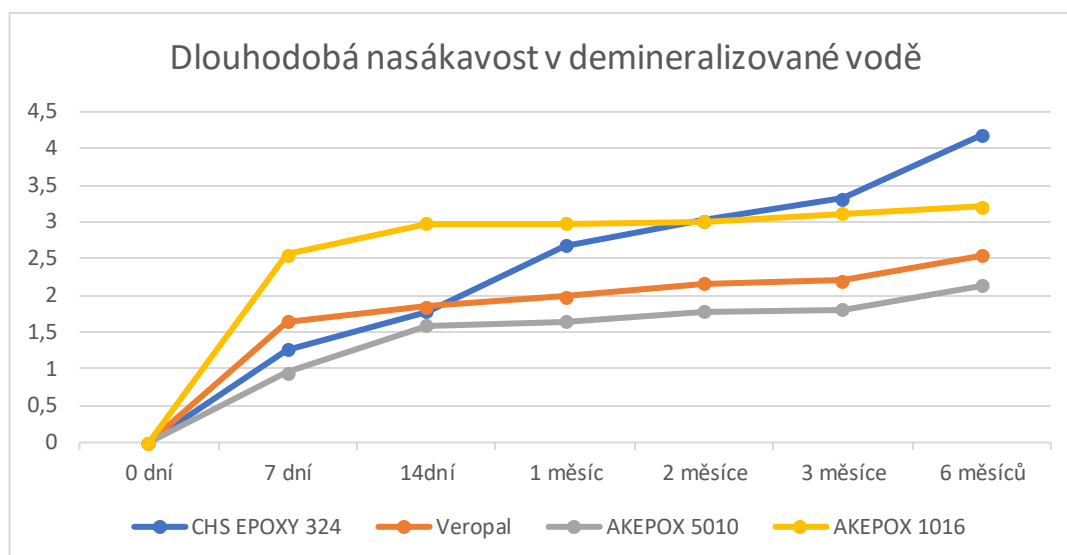
Z naměřených hodnot vyplývá, že nejvyšší tvrdost mají pryskyřice CHS EPOXY 324 a AKEPOX 5010, o málo menší tvrdost má pryskyřice VEROPAL. Dále je vidět míra snížení tvrdosti smícháním pryskyřice CHS EPOXY 324 s pryskyřicí AKEPOX 1016 v poměru 1:1. Zde tvrdost klesá razantně, a to na hodnotu 59. U směsi CHS EPOXY 324 a VEROPAL, taktéž v poměru 1:1, tvrdost klesla, ale ne tak výrazně. Tato směs byla navrhována pro možné snížení viskozity tohoto systému, a tím i k lepšímu průniku umělým kamenem pro jeho dodatečnou konsolidaci, ovšem snížení viskozity nebylo dostatečné.

3.6. Dlouhodobá nasákavost v demineralizované vodě

Vzorky studovaných pryskyřic byly vytvrzeny při laboratorní teplotě a poté dotvrzeny při teplotě 50 °C, vyřezány do tělísek podle normy a ponořeny do demineralizované vody v uzavřené nádobě. Tam byly ponechány po dobu 6 měsíců, přičemž byly průběžně měřeny přírůstky hmotnosti vzorků a tím jejich vodní nasákavost. Nakonec byly u vzorků stanoveny tvrdosti Shore D dle normy ČSN EN ISO 868.

Tabulka 17: Naměřené hodnoty dlouhodobé nasákavosti u studovaných pryskyřic v %

Doba máčení	CHS EPOXY 324	Veropal	AKEPOX 5010	AKEPOX 1016
0 dní	0	0	0	0
7 dní	1,27	1,64	0,95	2,56
14dní	1,79	1,86	1,60	2,98
1 měsíc	2,69	1,99	1,65	2,99
2 měsíce	3,02	2,16	1,79	3,01
3 měsíce	3,31	2,20	1,81	3,12
6 měsíců	4,18	2,54	2,13	3,22



Graf 2: Porovnání dlouhodobé nasákavosti vybraných druhů pryskyřic.

Při měření dlouhodobé nasákavosti vody bylo zjištěno, že nejméně nasákává je pryskyřice AKEPOX 5010 a VEROPAL. Hodnoty nasákavostí těchto pryskyřic v čase jsou téměř totožné, přičemž po 6 měsících máčení ve vodě nepřesáhla vodní nasákavost těchto vzorků více než 3 %. Vzorku AKEPOX 5010 tvrdost Shore D neklesla a zůstala na hodnotě 84. U vzorku VEROPAL ale velice klesla pevnost a po takto dlouhém vystavení vodě došlo ke změkčení vzorku, vzorek se stal měkký a pružný. Tvrdost Shore D klesla na 71. Vzorek AKEPOX 1016 měl nejvyšší příbytek hmotnosti v prvním měsíci. V rozmezí mezi 3. a 6. měsícem se ve vodě rozpadl a vážení se stalo obtížným. Tvrdost byla obtížně měřitelná a při hodnotě 60 došlo k dalšímu rozpadu vzorku. Vzorek CHS EPOXY 324 měl sice po 6 měsících nejvyšší příbytek hmotnosti, ale jeho tvrdost Shore D se příliš nezměnila a klesla na hodnotu 83.

3.7. Dlouhodobá nasákavost v okyselené vodě

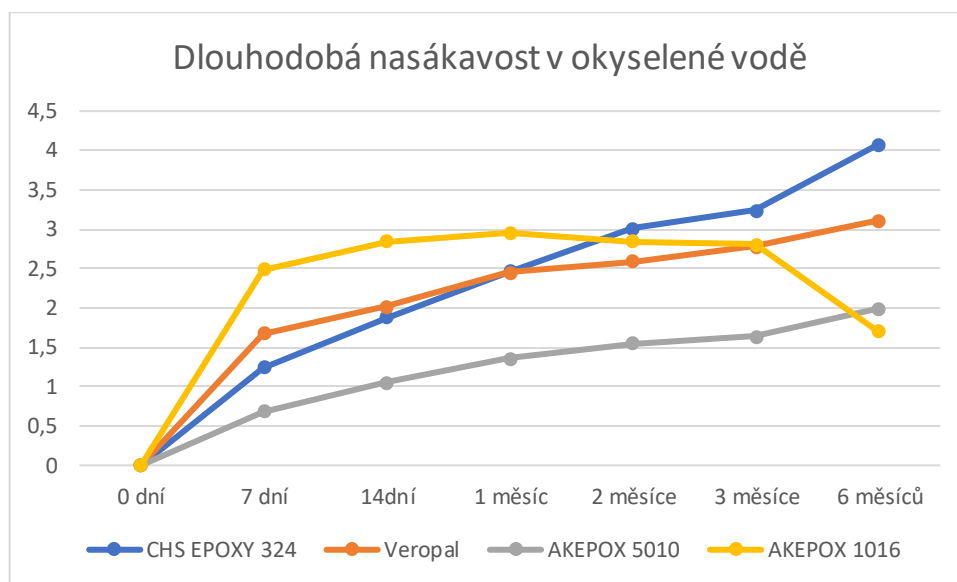
Tato zkouška byla zařazena jako test odolnosti pryskyřice vůči kyselému prostředí. Sochy z umělého kamene, který má být vytvořen ze studovaných pryskyřic, se nacházejí ve venkovním prostředí a můžou tak být vystaveny kyselým dešťům o průměrném pH = 4.

Byla tedy provedena zkouška, kdy byly zkušební vzorky pryskyřic ponořeny do uzavřené nádoby s demineralizovanou vodou, která byla okyselená směsí kyseliny dusičné a kyseliny sírové v poměru 1:1 na výsledné pH = 4. Vzorky byly ponechány v okyselené vodě

po dobu 6 měsíců. Během zkoušky byly vzorky v určitých intervalech kontrolovány a váženy. Nakonec u nich byla změřena tvrdost Shore D dle normy ČSN EN ISO 868.

Tabulka 18: Časová závislost přírůstku hmotnosti studovaných pryskyřic při máčení v okyselené vodě.

Doba máčení	CHS EPOXY 324	Veropal	AKEPOX 5010	AKEPOX 1016
0 dní	0	0	0	0
7 dní	1,25	1,68	0,68	2,49
14 dní	1,88	2,01	1,05	2,85
1 měsíc	2,47	2,44	1,35	2,95
2 měsíce	3,01	2,59	1,55	2,85
3 měsíce	3,24	2,78	1,64	2,80
6 měsíců	4,08	3,11	1,99	1,70



Graf 3: Graf závislosti příbytku hmotnosti na čase při máčení v okyselené vodě

Při měření dlouhodobé nasákavosti okyselené vody bylo zjištěno, že nejméně nasákává je pryskyřice AKEPOX 5010, v kyselém prostředí přibrala méně hmotnosti než při máčení v demineralizované vodě. Přičemž po 6 měsících máčení ve vodě nepřesáhla vodní nasákavost tohoto vzorku více než 2 %. Vzorku AKEPOX 5010 tvrdost Shore D téměř neklesla ani po vystavení takto kyselému prostředí a zůstala na hodnotě 83. U vzorku VEROPAL narostla nasákavost oproti demineralizované vodě. Zároveň klesla pevnost a po takto dlouhém vystavení okyselené vodě opět došlo ke změkčení vzorku, vzorek se stal měkký a pružný. Tvrdost Shore D klesla na 68. Vzorek AKEPOX 1016 měl nejvyšší příbytek hmotnosti v prvním měsíci.

V rozmezí mezi 3. a 6. měsícem se v okyselené vodě taktéž rozpadl a vážení se stalo obtížným. Tvrdost byla obtížně měřitelná a při hodnotě 60 opět došlo k dalšímu rozpadu vzorku. Vzorek CHS EPOXY 324 měl sice po 6 měsících vystavení okyselené vodě nejvyšší přírůstek hmotnosti, ale jeho tvrdost Shore D se nezměnila a zůstala na hodnotě 84.

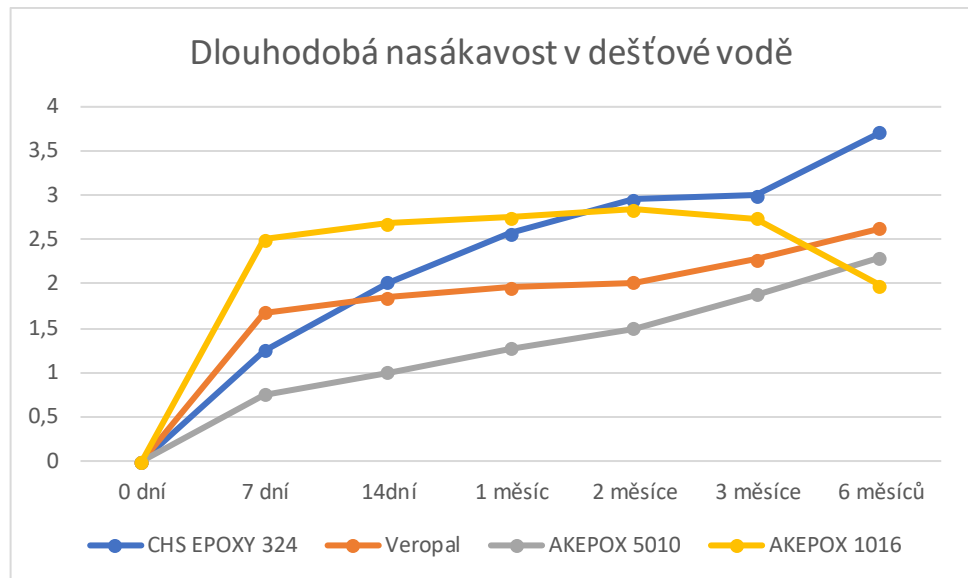
3.8. Dlouhodobá nasákavost v dešťové vodě

Tato zkouška byla zařazena jako test odolnosti pryskyřice reálnému prostředí. Sochy z umělého kamene, který má být vytvořen ze studovaných pryskyřic, se nacházejí ve venkovním prostředí a jsou tak vystaveny pravidelným dešťům.

Byla tedy provedena zkouška, kdy byly zkušební vzorky pryskyřic ponořeny do uzavřené nádoby s dešťovou vodou. Vzorky byly ponechány v dešťové vodě po dobu 6 měsíců. Během zkoušky byly vzorky v určitých intervalech kontrolovány a váženy. Nakonec na nich byla změřena tvrdost Shore D dle normy ČSN EN ISO 868.

Tabulka 19: Časová závislost příbytku hmotnosti studovaných pryskyřic při máčení v dešťové vodě

Doba máčení	CHS EPOXY 324	Veropal	AKEPOX 5010	AKEPOX 1016
0 dní	0	0	0	0
7 dní	1,24	1,67	0,75	2,50
14 dní	2,02	1,85	1,00	2,69
1 měsíc	2,56	1,95	1,27	2,76
2 měsíce	2,95	2,02	1,50	2,85
3 měsíce	3,00	2,28	1,88	2,74
6 měsíců	3,71	2,62	2,30	1,98



Graf 4: Graf závislosti příbytku hmotnosti na čase při máčení v dešťové vodě.

Při měření dlouhodobé nasákavosti v dešťové vodě bylo zjištěno, že nejméně nasákává je opět pryskyřice AKEPOX 5010, v prostředí dešťové vody přibrala přibližně stejně hmotnosti, jako při máčení v demineralizované vodě. Přičemž po 6 měsících máčení ve vodě nepřesáhla vodní nasákavost tohoto vzorku více než 2,5 %. Vzorku AKEPOX 5010 tvrdost Shore D téměř neklesla ani po vystavení dešťové vodě a snížila se na hodnotu 82. U vzorku VEROPAL se hmotnost oproti demineralizované vodě také příliš nelišila. Pevnost po takto dlouhém vystavení dešťové vodě stejně tak klesla a opět došlo ke změkčení vzorku, vzorek se stal měkkým a pružným. Tvrdost Shore D klesla na hodnotu 70. Vzorek AKEPOX 1016 měl taktéž ze všech pryskyřic nejvyšší přírůstek hmotnosti v prvním měsíci. A opět se v rozmezí mezi 3. a 6. měsícem v dešťové vodě rozpadl a vážení se stalo obtížným. Tvrdost byla obtížně měřitelná a při hodnotě 60 opět došlo k dalšímu rozpadu vzorku. Vzorek CHS EPOXY 324 měl sice po 6 měsících vystavení dešťové vodě nejvyšší přírůstek hmotnosti, ale jeho tvrdost Shore D se nezměnila a zůstala na hodnotě 84.

3.9. Charakterizace písků

U písků byla charakterizována jejich navlhavost a sítově určena velikost částic. Skalický písek o frakci 0,5 mm z 95 %, Střelečský písek o frakci 0,2 mm z 98 % a slévárenský písek o frakci 0,2 mm z 99 %. Navlhavost písků byla měřena gravimetricky. Bylo naváženo 100 gramů čistého a vysušeného písku, ten se poté nechal stát v nezakryté Petriho misce a v průběhu dvou týdnů se měřil přírůstek váhy. Celková navlhavost všech druhů písků, s kterými bylo

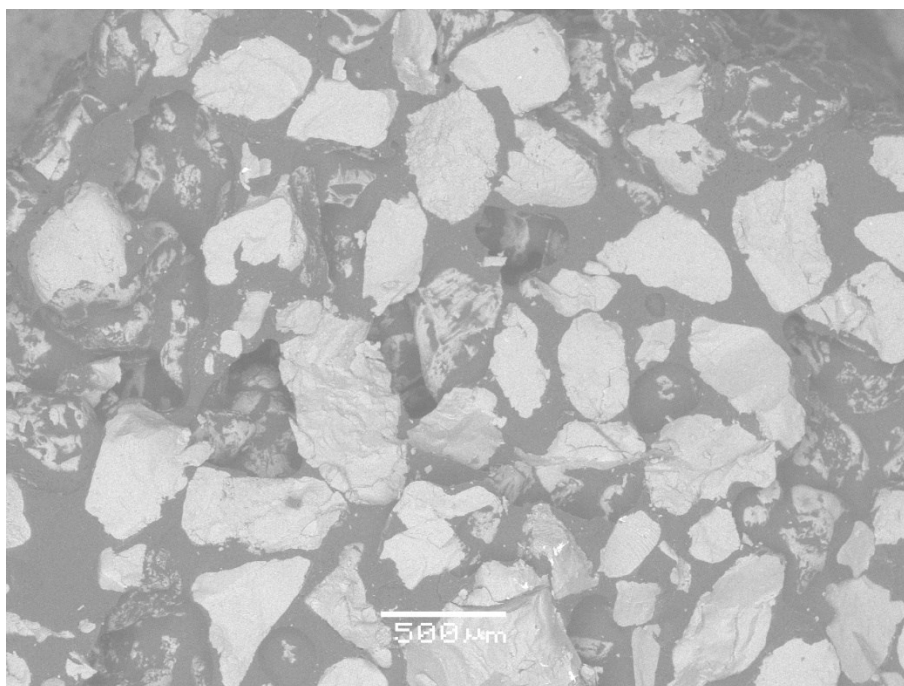
pracováno, se pohybovala okolo 0,02 až 0,03 %. Při vystavení písků větší vlhkosti po delší dobu ovšem může dojít k vyšším navlhavostem.

3.10. Vliv apretace písku na soudržnost plast-betonu

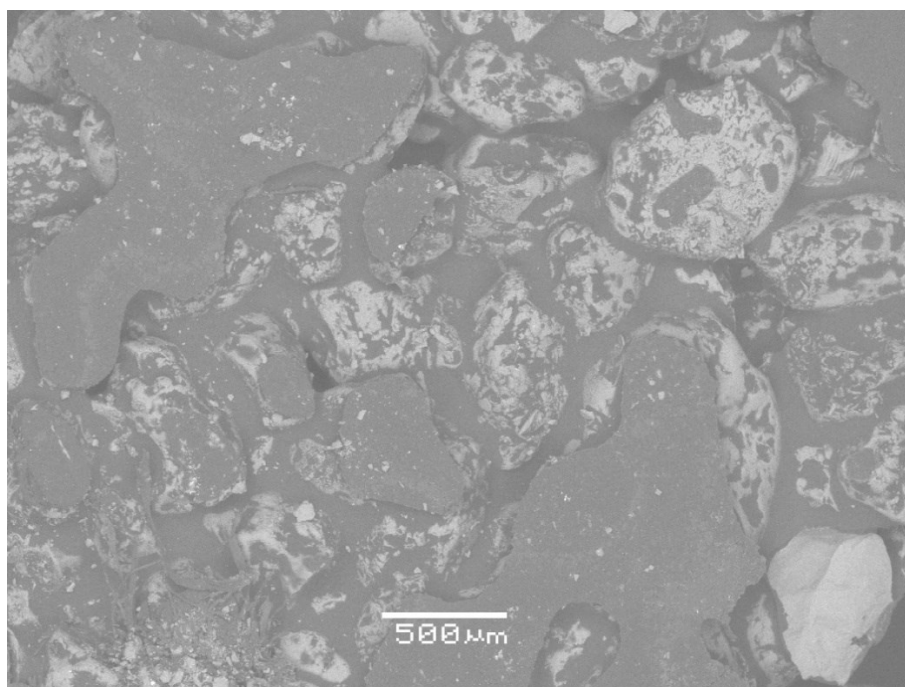
Jistý vliv může mít i takzvaná apretace neboli úprava povrchu písku látkou, která bude mít jednu stranu molekuly reaktivnější k písku a druhou kterou má reaktivnější k epoxidové pryskyřici. Tuto podmínku splňuje pryskyřice AKEPOX 1016, která má na jedné straně molekuly silanovou skupinu a na druhé straně oxiranový kruh.

Byly připraveny dva druhy apretace. První byl přímo prvotní apretací pryskyřicí AKEPOX 1016 a následným smícháním s epoxidovou pryskyřicí. Druhý byl okamžitým smícháním obou pryskyřic a následným mísením s pískem. Všechna tělíska byla tvořena velikosti 4 mm x 10 mm x 120 mm.

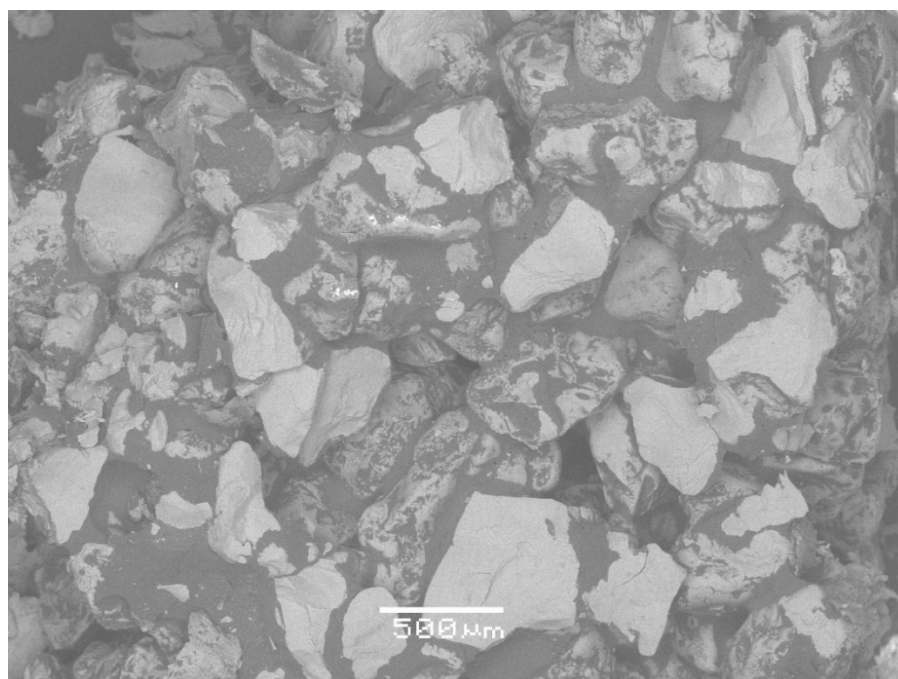
Vliv na vlastnosti výsledného produktu byly sledovány na elektronovém mikroskopu a také metodou rázové houževnatosti Sharpy.



Obrázek 36: Vzorek směsi písku s epoxidovou pryskyřicí bez apretace



Obrázek 37: Vzorek směsi apretovaného písku s epoxidovou pryskyřicí



Obrázek 38 : Vzorek směsi pryskyřic a písku

Vzhledově vypadá vzorek s apretací lépe, písek je provázán s epoxidovou pryskyřicí a jako by byla celá jeho zrna obalena v pryskyřici. Kdežto u vzorku bez apretace jsou zrna písku z velké části bez kontaktu s pojivem. Velkou část vzhledu jistě může ovlivnit i způsob přípravy preparátu do elektronového mikroskopu, ale všechny vzorky byly připravovány ve stejný den

a stejným způsobem. Vzorek ze směsi pryskyřic a následným mísením s pískem také do jisté míry ovlivní provázanost pojiva s plnivem.

U rázové houževnatosti ovšem nebyl měřitelný rozdíl mezi typy přípravy a jediné rozdíly byly v odchylce. Možná by mělo smysl provést ještě další pokus při použití stejných těles, která budou uvedena níže.

3.11. Dlouhodobá zkouška – odolnost proti UV záření

Tato zkouška byla vybrána jako test odolnosti pryskyřic stabilizovaných i nestabilizovaných vůči slunečnímu, resp. UV záření. Byly zhotoveny vzorky tenkých vrstev pryskyřic natažených na plechové destičky. Ty byly následně zasazeny do speciálních kazet (viz. Obrázek č.37) a umístěny do UV komory s definovanou vlnovou délkou a intenzitou dle normy ASTM G 154 Cycle 1. Vzorky byly ponechány v komoře po dobu až 10 dní. Vzorky pryskyřice CHS EPOXY 324 s přidanými stabilizátory byly v pravidelných intervalech kontrolovány, zároveň byly pořízeny fotografie pro porovnání vzhledu a byly odloupnuty kousky pryskyřice pro změření spekter IČ pro stanovení míry degradace a tvorbu C=O vazeb. Vzorky pryskyřic AKEPOX 5010 a VEROPAL byly pouze foceny.

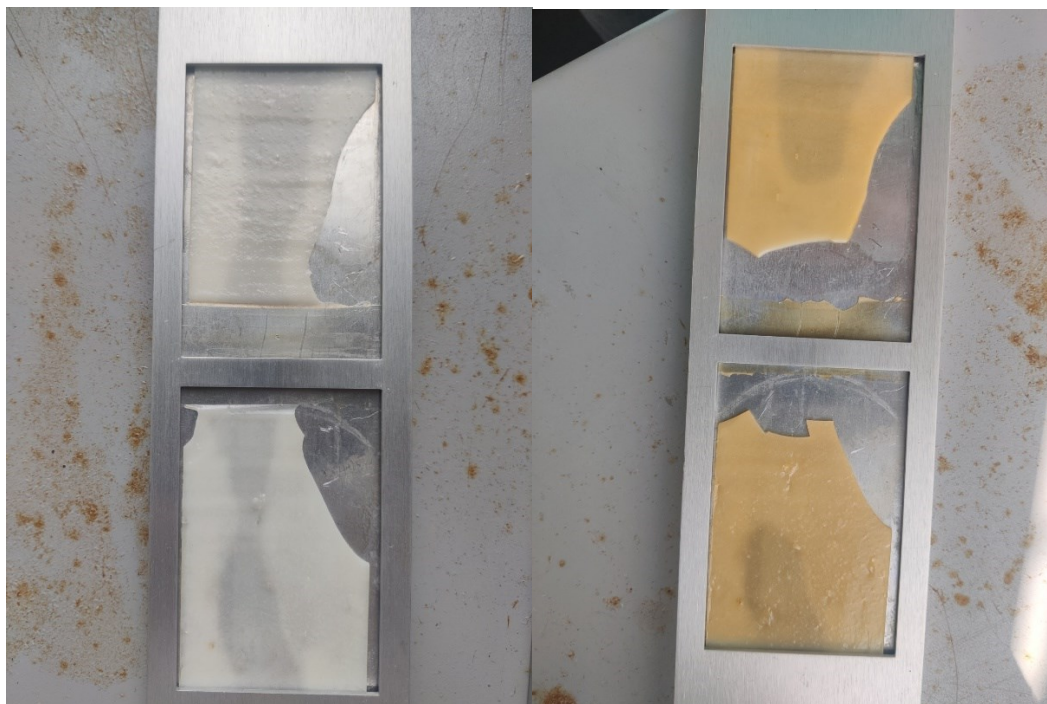
Dále byly připraveny zkušební tělíska na měření změny mechanických vlastností vzorků CHSEPOXY 324 se stabilizátory a byla změřena jejich rázová houževnatost dle metody Sharpy a tvrdost Shore D ČSN EN ISO 868. Tato tělíska podstoupila 30 dní osvitů v QUV komoře (viz. Obrázek č.36) a následně byla hodnocena.



Obrázek 39: Vzorek CHS EPOXY 324 před osvitem (vlevo) a ten samý vzorek po 30 dnech v QUV komoře (vpravo)

Příklad porovnání vzhledu samotné pryskyřice bez přidání jakéhokoli stabilizátoru (obrázek č. 39). Rozdíl je naprosto patrný. Pryskyřice vystavená třiceti dnům osvitů v QUV komoře je až hnědá.

Z experimentu vyplývá, že degradace vzniklá UV zářením je patrná nejen z měření mechanických vlastností, jako je tvrdost, pevnost v tahu a ohybu, ale i vzhledem, což je další faktor, který negativně ovlivní stav a vzhled vzniklých sochařských děl vyrobených z těchto druhů pryskyřice. Je tedy vhodné tyto pryskyřice patřičným způsobem stabilizovat, nejlépe přidáním stabilizátorů, jako jsou antioxidanty, UV absorbéry nebo UV stabilizátory.



Obrázek 40: Vzorek pryskyřice AKEPOX 5010 po 1 dni (vlevo) a po 5 dnech v QUV komoře (vpravo)

Zde na obrázku č. 40 jsou vzorky pryskyřice AKEPOX 5010, vždy nahoře jsou vzorky bez přidání stabilizátorů a dole jsou vzorky s přidáním stabilizátorů, viditelný rozdíl mezi vzorkem s přidáním stabilizátorů a vzorkem bez stabilizátorů není. Zato je celkem patrný rozdíl mezi vzorky po uplynutí delší doby vystavení UV záření. Nejvíce patrná změna barvy nastala okolo druhého až třetího dne vystavení. Pro porovnání je uvedena i pryskyřice VEROPAL UV +100, viz. obrázek č. 41, která byla vystavena stejným podmínkám po stejnou dobu. V porovnání s obrázkem č. 40 je naprosto zřejmý rozdíl změny barevnosti, když u pryskyřice VEROPAL byla změna minimální.



Obrázek 41: Vzorek pryskyřice Veropal UV + 100 po 1 dni (vlevo) a po 5 dnech v QUV komoře (vpravo)

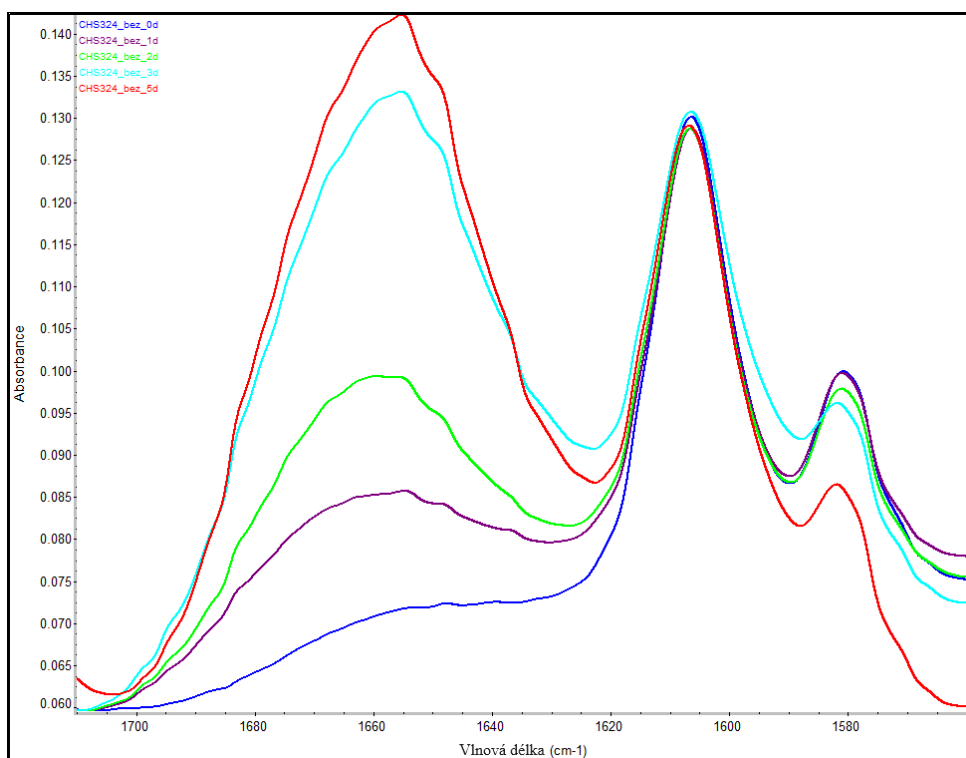


Obrázek 42: Vzhled vzorků s přidávanými stabilizátory před vložením do QUV komory

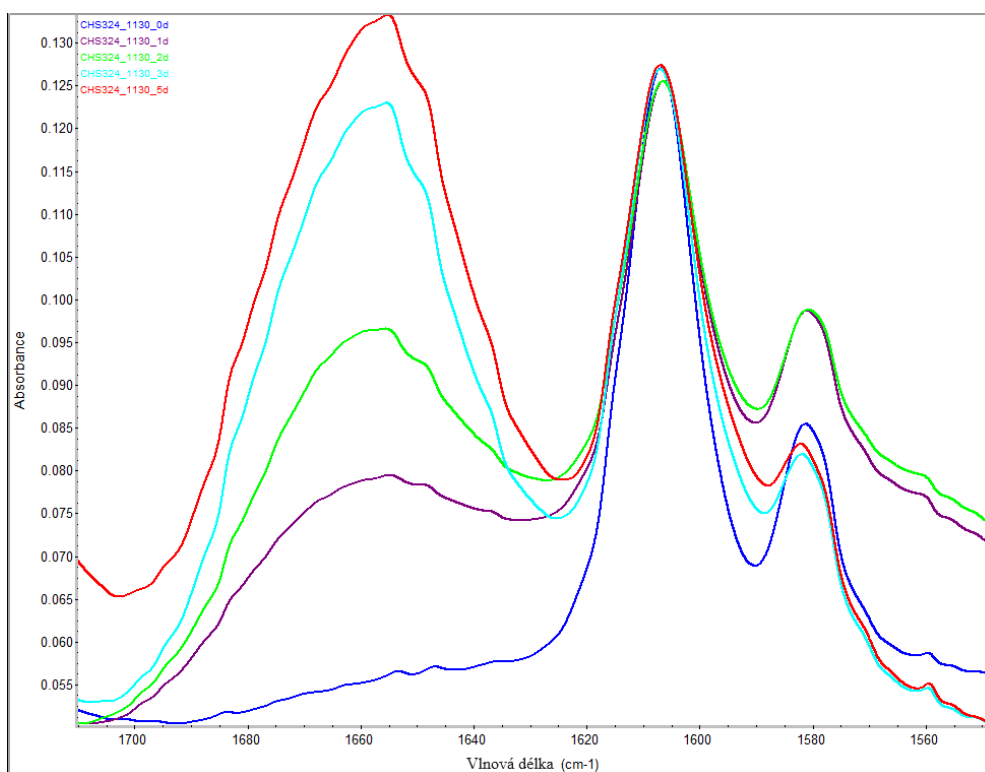


Obrázek 43: Vzhled vzorků s přidávanými stabilizátory po jednom měsíci v QUV komoře

Z uvedených fotografií na obrázku č. 39 je patrný rozdíl mezi vzorky po uplynutí delší doby vystavení UV záření, v tomto případě je dělí 30 dní. Rozdíl je patrný i v rozdílu barevnosti s přidavkem stabilizátoru, například UV Absorbér 1130 pryskyřici celkem výrazně zbarvil do žluta, zato třeba UV stabilizátor 123 pryskyřici CHS EPOXY 324 zbarvil do mléčné bílé (viz. Obrázek č. 42, vzorek 1130 úplně vlevo a vzorek 123 druhý zprava).



Obrázek 44: Spektrum IČ pryskyřice CHS EPOXY 324 bez stabilizátorů



Obrázek 45: Spektrum IČ pryskyřice CHS EPOXY 324 se stabilizátorem 1130

Z uvedených spekter IČ je patrný nárůst výskytu C=O vazeb v oblasti mezi 1640 až 1680 cm^{-1} . Měření probíhalo vždy před umístěním do QUV komory a poté po 1,2,3 a 5 dnech.

Největší nárůst je samozřejmě po pěti dnech. Po vystavení vzorků 10 dnům UV záření již nebylo možné provést další měření, vzorky totiž byly příliš degradované. Tato spektra prokazují zvýšení stupně degradace se vzrůstající dobou osvitů. Ovšem také naznačují alespoň mírný stupeň ochrany pryskyřice s přidavkem UV stabilizátoru, v tomto případě UV absorbér 1130.

Tabulka 20: tabulka hodnot vypočtených degradací

123/0	0,199027	1076/0	0,038972	292/0	0,068674
123/1	0,465531	1076/1	0,987437	292/1	0,229358
123/2	2,41762	1076/2	2,212318	292/2	1,063028
123/3	2,679448	1076/3	1,455959	292/3	2,042591
123/5	3,324578	1076/5	2,034264	292/5	3,094388
168/0	0,239347	1130/0	0,003814	CHS 324/0	0,150943
168/1	0,769821	1130/1	0,815789	CHS 324/1	0,789842
168/2	1,660684	1130/2	1,663424	CHS 324/2	1,456286
168/3	1,840568	1130/3	2,505759	CHS 324/3	3,123128
168/5	2,486542	1130/5	2,807212	CHS 324/5	3,361153

Tabulka č. 20 naznačuje vypočítaný stupeň degradace z integrací spekter se vztažením na referenční část, která se nemění, tj. oblast 1610 cm^{-1} . Tyto oblasti jsou v obrázcích č. 44 a 45 patrné jako poměrně homogenní oblasti pro všechny vzorky. Se vztažením na tuto oblast je možné podat číselné porovnání vyjádření stupně degradace. Z hodnot v tabulce č. 20 je patrné, že po prvních dvou dnech byl nejúčinnější UV stabilizátor 292, ale postupně se zhoršil a po 5 dnech měl nejvyšší účinnost UV absorbér 1130 a antioxidant 168. Ze spekter se dá usuzovat, že i antioxidant 1076 má vysokou účinnost. Ten se ale stal obtížně měřitelným, protože v průběhu měření se ze vzorku vylučoval bílý prach, který pokrýval povrch vzorku a nebylo možné přesně určit, co je degradovaný povrch pryskyřice a co tento povlak.

3.12. Příprava a charakterizace pryskyřic se snížením viskozity

Pryskyřice, které mohou být použity pro konsolidaci umělého kamene, musí splňovat některá kritéria, jako například nízká viskozita, nebo dostatečná pevnost. Snížení viskozity bylo provedeno přidáním reaktivního ředidla, které se zabuduje při vytvrzování přímo do řetězce polymeru. Nebo byla připravena směs pryskyřic CHS EPOXY 324 a AKEPOX 1016 v poměru 1:1.

Tabulka 21: tabulka viskozit různých ředěných i neředěných epoxidových systémů

Pryskyřice	Viskozita v mPa*s při 25 °C	Tvrdost Shore D
CHS	39297,28	84
CHS +5%	15655,01	83
CHS+10%	8093,75	81
CHS +20%	2577,22	80
Veropal	852,00	81
Veropal+5%	519,72	80
Veropal+10%	343,18	77
Veropal+20%	282,96	75
CHS+AK1016 1:1	282,96	58

Snížení viskozit je patrné u všech provedených měření (viz tabulka č. 21), hlavně pak u pryskyřice CHS EPOXY 324, kde přidáním již 5 % reaktivního ředidla klesla viskozita o více, než polovinu původní hodnoty na 39 % původní viskozity. To ovšem stále není dostatečné pro potřeby dalšího zpevnění vzorků umělého kamene, neboť většina pryskyřice nepronikla do objemu vzorku a zůstala na povrchu, kde vytvořila souvislý povlak. Vzorek s přidávanými 10 % měl již lepší penetrační schopnosti, ale stále se nedostal do celého objemu vzorku a většina pryskyřice zůstala v první polovině. Až u 20 % reaktivního ředidla protekla pryskyřice celým vzorkem a rovnoměrně se usadila bez tvorby viditelných linií.

U vzorků z pryskyřice VEROPAL se viskozita také poměrně dobře snižovala, i když je jeho samotná viskozita poměrně nízká, stejně nebyla dostatečně nízká pro zatečení do celého objemu. Až u 5 % ředidla nebyly vidět linie zatečení a vzorek se zdál být zcela prosycen pryskyřicí.

Konsolidace pomocí směsi CHS EPOXY 324 a AKEPOX 1016 v poměru 1:1. se ukázala jako vhodná penetrační směs.

Při tomto způsobu snižování viskozity ovšem taktéž dochází ke zmenšení tvrdosti takto upravených pryskyřic.

3.13. Způsoby konsolidace umělého kamene

Vzorky připravené na základě analýz provedených na Fakultě restaurování, byly připraveny tak, aby reprezentovaly degradovaný kámen. U těchto vzorků byl změřen a vyhodnocen tříbodový ohyb podle normy ČSN ISO 1015-11 pro stavební hmoty. Nejprve byly

měřeny vzorky bez dodatečné konsolidace pro určení pevnosti na ohyb těchto vzorků pro následné porovnání zvýšení pevnosti. Poté byly vzorky dodatečně konsolidovány pomocí vybraných systémů ředěných a neředěných pryskyřic. Takto upravené vzorky byly ještě dotvrzeny v sušárně při teplotě 50 °C po dobu 24 hodin. Následně byl měřen nárůst pevnosti v ohybu. Zároveň byly pozorovány změny na mikroskopické úrovni pomocí elektronového mikroskopu.

Tabulka 22: tabulka naměřených hodnot na tříbodovém ohybu

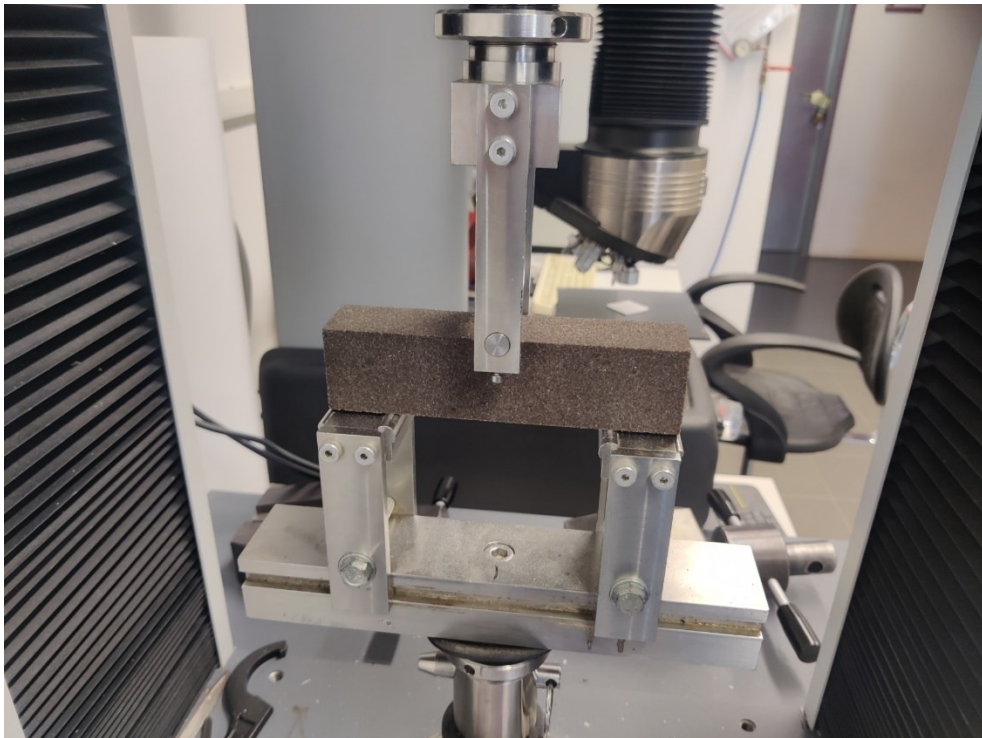
Vzorek	Max síla (N)	Max napětí (MPa)	Max průhyb (%)	Modul pružnosti (Mpa)	Síla na plochu (N/mm ²)
Vzorek bez konsolidace	6749,48	15,82	3,45	659,82	15,82
AK1016	7272,05	17,04	2,67	864,21	17,04
Ak1016 + CHS (poměr 1:1)	7273,60	17,05	2,71	835,36	17,05
Veropal bez ředidla	11122,79	26,07	3,72	874,46	26,07
Veropal + 5% ředidla	8682,50	20,82	3,04	884,86	20,35
Veropal + 10% ředidla	7368,86	17,27	2,74	876,71	17,27
Veropal + 20% ředidla	7273,14	17,05	2,69	910,79	17,05
CHS + 5% ředidla	12562,59	29,44	3,92	843,87	29,44
CHS + 10% ředidla	9617,97	22,54	3,40	769,86	22,54
CHS + 20 % ředidla	8538,75	20,01	3,05	751,03	20,01

Z naměřených hodnot, uvedených v tabulce č. 22, je patrné, že veškeré typy konsolidace přinesly určitý výsledek. Oproti vzorkům bez konsolidace se nejvíce zvýšila pevnost, především vzorkům s nejnižším množstvím ředidla, tedy pryskyřici CHS EPOXY 324 s 5 % reaktivního ředidla a systému Veropal bez přidaného ředidla. U těchto dvou způsobů ovšem nebyla dodržena druhá zásadní podmínka, a to dostatečná penetrace do vzorku. U systému CHS EPOXY 324 s 5 % ředidla z části ani nedošlo k zatečení do vzorku a na jeho povrchu se vytvořila vrstva vytvrzené pryskyřice. Systém Veropal bez ředidla měl podobný problém, sice se veškerá pryskyřice vsákla do vzorku, avšak nebyla dostatečně nízce viskózní a zůstala jen těsně pod povrchem. To, že se pryskyřice nevsákne dostatečně hluboko, může do budoucna působit problémy v nedostatečné vnitřní pevnosti sochy a ta by se mohla postupně zbortit. Zároveň to znamená, že se okamžitě po aplikaci konsolidantu změnila barva vzorku a ta poměrně výrazně ztmavla, což působí další poškození estetičnosti faksimilií. Z toho důvodu bylo stanoveno maximální množství zpevňující pryskyřice okolo 5 % hmotnosti vzorku. Při

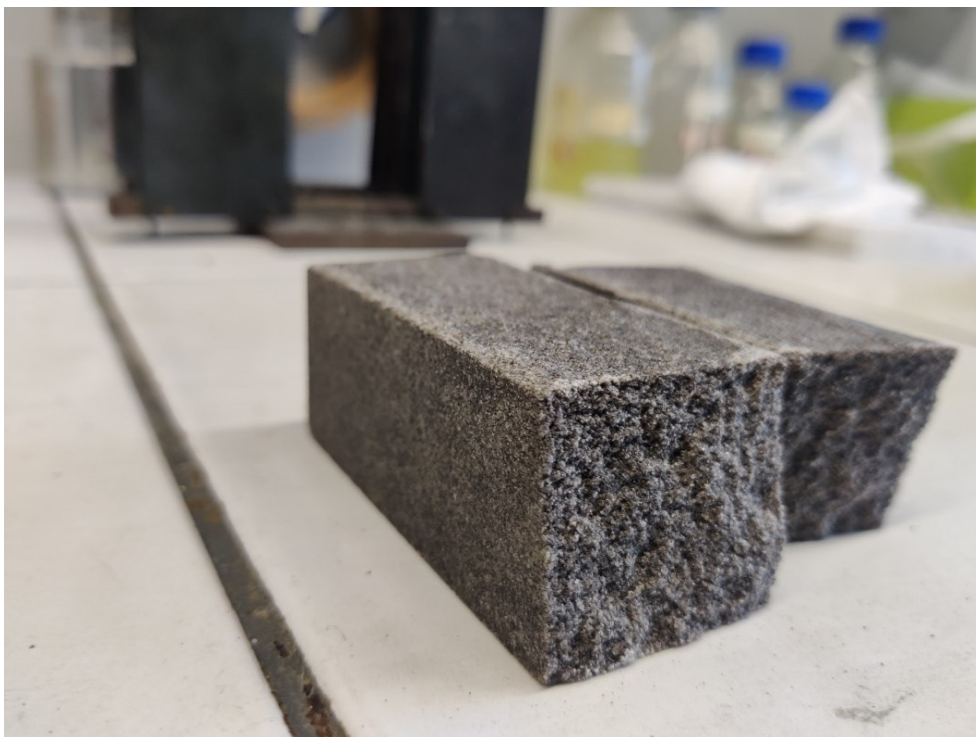
použití většího množství pryskyřice byla změna barevnosti výrazná i u dokonalého zatečení pryskyřice do vzorku.

Nejlepších vlastností dosáhly vzorky s konsolidací pomocí systému Veropal + 5 % ředidla a se systémem CHS EPOXY 324 + 10/20 % ředidla.

Kombinace více ředěné pryskyřice Veropal, tedy s 10 a 20 % ředidla, již neposkytují dostatečné zpevnění. Stejně tak kombinace pryskyřic CHS EPOXY 324 a AKEPOX 1016 v poměru 1:1 neposkytuje dostatečné zpevnění. Samotná pryskyřice AKEPOX 1016 poskytuje určité zpevnění, avšak není tak vysoké, jako jiné uvedené systémy. Má ovšem jiné výhody, jako například výbornou penetrační schopnost a ze všech vybraných kombinací tato pryskyřice nejméně mění výslednou barvu.



Obrázek 46: způsob měření třibodového ohybu



Obrázek 47: vzhled rozlomeného tělíska bez konsolidace



Obrázek 48: porovnání změny barevnosti mezi nezpevněným tělískem (vpravo) a tělískem s konsolidací Veropal +5% ředidla (vlevo)

Závěr

V teoretické části této diplomové práce byla vypracována literární rešerše ohledně epoxidových pryskyřic. Byla popsána jejich výroba a vytvrzování, přičemž byly prostudovány nejvýznamnější možnosti vytvrzení s důrazem na vytvrzení pomocí polyaminů, které bylo využito v experimentální části této diplomové práce. Dále byly popsány vlivy různých druhů degradace způsobených venkovním prostředím. Nakonec byla popsána aditiva, která mohou přispět ke stabilizaci epoxidové pryskyřice. Nejdůležitějšími jsou antioxidanty, UV absorbéry a UV stabilizátory. Taktéž byly uvedeny konkrétní systémy využití v experimentální části této diplomové práce.

V experimentální části této diplomové práce byly vybrány 4 epoxidové systémy, které byly již dříve použity a charakterizovány v diplomové práci Jiřího Špeldy. [2] A tato diplomová práce na ni navazuje. Vybrané pryskyřice byly charakterizovány chemicky a fyzikálně před vytvrzením. Po vytvrzení byla měřena míra degradace za účasti působení UV a vlhka. Takto degradovaným vzorkům poté byly měřeny spektra absorpce v IR oblasti pro sledování míry degradace a oxidace za tvorby C=O vazeb. Byla taktéž provedena stabilizace tohoto systému a pokus o snížení míry degradace vybranými UV stabilizátory, UV absorbéry a antioxidanty. Z nich byla vybrána kombinace UV stabilizátoru 1130 a Antioxidantu 168. Takto upraveným pryskyřicím by měla být zlepšena stabilita a životnost pro vnější použití. Taktéž tato kombinace může prospět při opravách a konsolidacích stávajících soch, i těm, které v budoucnu vzniknou.

Dále byla měřena navlhavost písků použitých při tvorbě těles na další testování. U těchto písků tedy (Střelečský písek o frakci 0,5 mm, Skalický písek o frakci 0,2 mm a slévárenský písek o frakci 0,2 mm) byla měřena navlhavost v laboratorním prostředí a bylo zjištěno, že za dobu dvou týdnů se jejich hmotnost změnila jen o 0,2 - 0,3 %.

Také byla sledována krátkodobá i dlouhodobá nasákavost pryskyřic. Zde byla zjištěna souvislost mezi působením vody na pryskyřici a úbytkem tvrdosti. Obzvláště u dlouhodobé nasákavosti. Například u pryskyřice AKEPOX 1016 klesla mechanická odolnost na úplné minimum a vzorky z této pryskyřice se rozpadly. U pryskyřice VEROPAL UV +100 taktéž klesla tvrdost, ale ne tak významně jako u AKEPOX 1016 a udržela svůj tvar, i když se z ní stala v podstatě měkká a ohebná hmota. Tyto vlastnosti jí přetrvávají i po vysušení. Pryskyřice AKEPOX 5010 a CHS EPOXY 324 obstály lépe a jejich vlastnosti se příliš nezměnily. U vzorku z pryskyřice AKEPOX 5010 taktéž stoupla ohebnost.

V poslední řadě byl testován vliv konsolidace vzorků připravených jako simulace degradovaných soch. Tato tělesa byly připravena ze směsi plast-betonu ve složení 1:10

epoxidová pryskyřice : písek (4 díly písek Skalice, 2 díly Střeleč a 2 díly slévárenský písek)
epoxidové pryskyřice byla použita CHS EPOXY 324, neboť stejný typ byl použit při původní tvorbě soch. Po konsolidaci byl sledován poměrně výrazný rozdíl v pevnosti, obzvláště při konsolidaci pryskyřicí VEROPAL s přidanými 5 % reaktivního ředidla a zvýšila se pevnost pryskyřice CHS EPOXY 324 s 10 % reaktivního ředidla. Také byl sledován vliv reaktivního ředidla na viskozitu, přesněji na její snížení a bylo stanoveno, že podle aplikace se dá vybrat potřebné snížení viskozity za cenu snížení tvrdosti a pevnosti.

Pro aplikaci na zvýšení pevnosti a prodloužení životnosti soch z umělého kamene je nejvíce vhodná taková pryskyřice, která bude splňovat více podmínek. A to: stálost na povětrnosti, tedy odolnost vůči UV a s tím spojené oxidaci vzdušným kyslíkem, odolnost vysoké vlhkosti a kyselým deštěm, bude mít vysokou pevnost a bude odolávat otěru, bude mít dostatečně nízkou viskozitu pro dostatečné zatékání do objemu soch a poté bude také schopna zvýšit pevnost a tím pádem se zvýší životnost již existujícím sochám. Všem těmto podmínkám z uvedených kompozic nejlépe vyhovuje pryskyřice VEROPAL UV +100. Tato pryskyřice má dostatečnou pevnost a tvrdost, při přidání malého množství reaktivního ředidla má dostatečně nízkou viskozitu a dokáže zpevnit již existující sochy. Díky své struktuře je velice odolná vůči působení UV záření a má relativně malou nasákavost vody, jen při dlouhodobém ponoření do vody ztrácí pevnost a stává se pružnou. Další možností je použití stabilizované pryskyřice CHS EPOXY 324, například s UV stabilizátorem 1130 a Antioxidantem 168. Použitím 10 hm % reaktivního ředidla CHSE RR 800 byla dostatečně snížena viskozita pro potřebnou penetrační schopnost.

Pro tvorbu nových soch se jeví efektivní, i kvůli ekonomickým důvodům, pryskyřice CHS EPOXY 324, s přidáním stabilizačních přísad, všechny ostatní pryskyřice nesou malé výhody oproti vyšší ceně.

Použitá literatura

- [1] MLEZIVA, Josef. Polymery-výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.
- [2] ŠPELDA, Jiří Studium vybraných epoxidových pojiv využitelných pro tvorbu faksimilií sochařských děl. Diplomová práce. Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. 2023.
- [3] LIDAŘÍK, M., KINCL, J., ROTH, V., BRING, A.; Epoxidové pryskyřice, SNTL, Praha 1959
- [4] DUCHÁČEK, Vratislav. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Vyd. 3., přeprac. Praha, VŠCHT, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [5] KOŠTÁL, Ondřej. Vlastnosti Zn pigmentovaných nátěrových hmot na bázi epoxidové pryskyřice v závislosti na struktuře a koncentraci plniva. Diplomová práce. Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická. 2020.
- [6] DORNSBUCH, Michael, Ulrich CHRIST a Bob RASING. EPOXY RESINS. Verlag: Vincentz Network, 2016. ISBN 978-3-86630-887-9.
- [7] HANDBOOK OF ADHESIVES. Third Edition. New York: Chapman&Hall, 1990. ISBN 978-1-4613-0671-9.
- [8] COOKE, H. G., A. R. STROHSCHER a W. F. MCWHORTER. CHEMICAL RESISTANCE OF EPOXY RESINS. In: . 1964, s. 38-41. ISSN 0019-7866. Dostupné z: doi:10.1021/ie50653a005
- [9] NIKAFSHAR, Saeid, Omid ZABIHI, Mojtaba AHMADI, Abdolreza MIRMOHSENI, Mojtaba TASEIDIFAR a Minoo NAEBE. The Effects of UV Light on the Chemical and Mechanical Properties of a Transparent Epoxy-Diamine System in the Presence of an Organic UV Absorber. Materials [online].

2017, 10(2) [cit. 2023-05-03]. ISSN 1996-1944. Dostupné z:
doi:10.3390/ma10020180

- [10] BALCAR, Jakub. Diagnostika stavu a konsolidace umělých pískovců s epoxidovým pojivem z 80. let 20. století. Restaurování faksimile sochy Štědrosti z umělého kamene pojeného epoxidovým pojivem z hospitálu Kuks. Diplomová práce. Pardubice: Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování. 2022.
- [11] MASTERBATCH VERBAND. Farb- und Additive-Masterbatches in der Praxis. Frankfurt am Main: Verband der Mineralfarbenindustrie e.V., © 2006.
- [12] ZWEIFEL, H., MAIER, R. D., M. SCHILLER. *Plastics Additives Handbook*. Munich: Hanser Publications, 2009. ISBN 978-1-56990-430-5.
- [13] GIJSMAN, P. A Review on the Mechanism of Action and Applicability of Hindered Amine Stabilizers. *Polymer Degradation and Stability* 145, 2–10. Elsevier Science Publishers 2017. dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/S0141391017301350/1-s2.0-S0141391017301350-main.pdf?_tid=735bf7c3-9661-4ed0-a6f4-fd72172d6702&acdnat=1521886787_6cc2407d2635e5d09d862fd463bd613e
- [14] WILES, D.M., D.J. CARLSSON. Photostabilisation Mechanisms in Polymers: A Review. *Polymer Degradation and Stability* 3, 61–72. Elsevier Science Publishers 1980. dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/0141391080900087/1-s2.0-0141391080900087-main.pdf?_tid=37eb34df-1c37-4e50-87c1-4ebdbd31a1e7&acdnat=1521886980_83491ef8454aae9baaf81470326f2854
- [15] HODGSON, Jennifer L. a Michelle L. COOTE. Clarifying the Mechanism of the Denisov Cycle: How do Hindered Amine Light Stabilizers Protect Polymer Coatings from Photo-oxidative Degradation?. *Macromolecules* [online]. 2010, 43(10), 4573-4583 [cit. 2023-05-03]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma100453d

- [16] MAILHOT-JENSEN, Bénédicte & Therias, Sandrine & Bussiere, Pierre-Olivier & Gardette, Jean-Luc. (2005). Study of the Degradation of an Epoxy/Amine Resin, 2. Macromolecular Chemistry and Physics. 206. 585–591. 10.1002/macp.200400394.
- [17] LUOMA, G. A. a R. D. ROWLAND. Environmental degradation of an epoxy resin matrix. Journal of Applied Polymer Science [online]. 32(7), 5777-5790 [cit. 2023-05-03]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1986.070320710
- [18] ROSE, Nathalie, Michel LE BRAS, Serge BOURBIGOT a René DELOBEL. Thermal oxidative degradation of epoxy resins: evaluation of their heat resistance using invariant kinetic parameters. Polymer Degradation and Stability [online]. 1994, 45(3), 387-397 [cit. 2023-05-03]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/0141-3910(94)90209-7
- [19] CARFAGNA, C. a A. APICELLA. Physical degradation by water clustering in epoxy resins. Journal of Applied Polymer Science [online]. 28(9), 2881-2885 [cit. 2023-05-03]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1983.070280917
- [20] HE, Yanjun, Agnieszka SULIGA, Alex BRINKMEYER, Mark SCHENK a Ian HAMERTON. Atomic oxygen degradation mechanisms of epoxy composites for space applications. Polymer Degradation and Stability [online]. 2019, 166, 108-120 [cit. 2023-05-03]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.026

- [21] Yanjun He, Agnieszka Suliga, Alex Brinkmeyer, Mark Schenk, Ian Hamerton, Atomic oxygen degradation mechanisms of epoxy composites for space applications, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 166, 2019, Pages 108-120, ISSN 0141-3910, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.026>.
- [22] Helago-cz. Helago-cz [online]. Hradec Králové: HELAGO, 2023 [cit. 2023-05-03]. Dostupné z: <https://www.helago-cz.cz>
- [23] Vybrané výsledky výzkumné činnosti ČSAV a SAV 1970. Praha: Academia, 1971, s. 927.
- [24] KOTLÍK Petr, ZELINGER Jiří. Možnosti využití epoxidových pryskyřic při konzervování a restaurování kamenných objektů. In: *Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. S10, Polymery – chemie, vlastnosti a zpracování*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1978, s. 145- 163
- [25] KOTLÍK Petr, BAYER Karol, ZELINGER Jiří. Vliv vody na síťování epoxidových pryskyřic rozpouštěných v organických rozpouštědlech. In: *Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. S13, Polymery – chemie, vlastnosti a zpracování*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1985, s. 217–232
- [26] KOTLÍK Petr, PERNÁ Eva, RATHOUSKY Jiří, ZELINGER Jiří. Některé vlastnosti umělého kamene pískovce pojeného epoxidovou pryskyřicí. In: *Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. S10, Polymery – chemie, vlastnosti a zpracování*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1978, s. 165- 178
- [27] KOTLÍK Petr, BRABEC Michal. Odolnost umělého pískovce proti korozi. In: *Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. S18, Polymery – chemie, vlastnosti a zpracování*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1988, s. 151–162

- [28] KOTLÍK Petr, BRABEC Michal. Některé vlastnosti spojů umělého a přírodního pískovce. In: Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. S18, Polymery – chemie, vlastnosti a zpracování. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1988, s. 163–175
- [29] KOTLÍK Petr. Artificial sandstone with epoxy resin cement. In: CIABACH, J. Vith international congress on deterioration and conservation of stone: VIe congres international sur l'altération et la conservation de la pierre. Toruń: Nicolas Copernicus University, Press department, 1988, s. 614-623.
- [23] WAGNER, M. Thermal Analysis in practise: Collected applications. Sonnenbergstrasse 74 Dchwarzenbach, Switzerland: Mettler-Toledo AG, Analytical, 2018. ISBN 978-1-56990-643-9.
- [24] FREIRE, Ernesto. Differential Scanning Calorimetry. In: SHIRLEY, Bret A. *Protein Stability and Folding* [online]. New Jersey: Humana Press, 1995, s. 191-218 [cit. 2023-05-03]. ISBN 0-89603-301-5. Dostupné z: doi:10.1385/0-89603-301-5:191
- [25] QUIRK, Roderic P. Stereochemistry and macromolecules: Principles and applications. *Journal of Chemical Education*. 1981, 58(7). ISSN 0021-9584. Dostupné z: doi: 10.1021/ed058p540
- [26] KALOGERAS, Ioannis M. Glass-Transition Phenomena in Polymer Blends. *Encyclopedia of Polymer Blends*. Weinheim, Germany, 2016, 2016-06-10, , 1-134. ISBN 9783527653966. Dostupné z: doi:10.1002/9783527653966.ch1
- [27] Modernizace vysokoškolské výuky technických předmětů: sborník příspěvků z mezinárodní konference. Hradec Králové: Gaudeamus, [1996]-. ISBN 978-80-7435-175-4. ISSN 1214-0554.

- [28] KOCH, Karel. Měření tvrdosti materiálů se zaměřením na měření tvrdosti kovových materiálů dynamickou metodou pomocí mobilního tvrdoměru DHT-100. České Budějovice, 2013. Bakalářská práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích.
- [29] YOUSHAN, Chen, Sun YILIN, Zhang FUMIN, Mou HAICHUAN, Tao WEI a Zou SHICHANG. Ion Bombardment Effect on the Hardness of Ti(C,N,O) Films Prepared by Ion Beam Controlled Deposition (IBCD). MRS Proceedings [online]. 1992, 279 [cit. 2023-05-03]. ISSN 0272-9172. Dostupné z: doi:10.1557/PROC-279-795
- [30] ČSN EN ISO 4545-1. Kovové materiály - Zkouška tvrdosti podle Knoopu - Část 1: Zkušební metoda. 2018.
- [31] SCHNEIDER, Jean-Marc, Maxence BIGERELLE a Alain IOST. Statistical analysis of the Vickers hardness. Materials Science and Engineering: A [online]. 1999, 262(1-2), 256-263 [cit. 2023-05-03]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/S0921-5093(98)01000-4
- [32] ČSN ISO 48-4. Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer - Stanovení tvrdosti - Část 4: Tvrdost metodou vtlačování hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore). 2019.