

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2024

Marek Zelenka

**Univerzita Pardubice**  
**Fakulta chemicko-technologická**  
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

**Vliv nanostruktur POSS na vlastnosti epoxidového reaktoplastu**  
Bakalářská práce

2024

Marek Zelenka

**University of Pardubice**  
**Faculty of Chemical Technology**  
Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials

**Effect of POSS nanostructures on epoxy thermoset properties**

Bachelor's thesis

2024

Marek Zelenka

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

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Marek Zelenka**  
Osobní číslo: **C21560**  
Studijní program: **B0531A130017 Polymerní materiály a kompozity**  
Téma práce: **Vliv nanostruktur POSS na vlastnosti epoxidového reaktoplastu**  
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

## Zásady pro vypracování

1. Z dostupných literárních pramenů vypracujte rešerši v souladu se zadaným tématem. V literární rešerši se zaměřte na epoxidové reaktoplasty, nové trendy v řízení jejich vlastností včetně využití nanostruktur polyhedrálních oligomerních silsesquioxanů (POSS).
2. Připravte epoxidové reaktoplasty na bázi CHS EPOXY 520 a Jeffamine D2000 s různým typem nanostruktur POSS. Připravené materiály charakterizujte z hlediska jejich fyzikálně-chemických, mechanických a termických vlastností.
3. Zhodnoťte vliv funkcionalizace POSS na vlastnosti výsledných epoxidových reaktoplastů.
4. Získané informace přehledně zpracujte formou bakalářské práce v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 "Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací" v platném znění.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Jana Machotová, Ph.D.**  
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek  
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Jiří Zelenka, CSc.**  
TOSEDA s.r.o.  
Datum zadání bakalářské práce: **22. prosince 2023**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2024**

L.S.

---

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

---

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

V Pardubicích dne 22. února 2024

Já, Marek Zelenka, prohlašuji, že tuto práci 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 1. 7. 2024

Marek Zelenka

Bakalářská práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16\_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE  
Evropské strukturální a investiční fondy  
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

**MŠMT**  
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

**Poděkování:**

Chtěl bych poděkovat mé vedoucí práce doc. Ing. Janě Machotové, Ph.D. za odborné rady, ochotu a hlavně trpělivost. Dále bych chtěl poděkovat rodičům za umožnění připravovat tuto práci v jejich firmě, za jejich rady, výpomoc a podporu.

## **Anotace**

Tato práce pojednává o nanokompozitech na bázi epoxidového reaktoplastu složeného z epoxidové pryskyřice CHS-EPOXY 520, aminového tvrdidla Jeffamine D-2000 a 2 typů nanostrukturního polyhedrálního oligomerního siloxánu (silsesquioxánu, POSS), a to POSS funkcionalizovaného glycidyllovými skupinami (EPOSS) a POSS s aminopropylisooktylovými funkčními skupinami (APOSS). Literární rešerše je zaměřena na relevantní témata. Experimentální část se zabývá přípravou nanokompozitů, měřením jejich mechanických vlastností a nasákavosti. Bylo zjištěno, že při použití APOSS došlo ke zhoršení mechanických vlastností a snížení nasákavosti. Při použití EPOSS naopak došlo ke zlepšení některých mechanických vlastností, ale nasákavost se oproti čistému epoxidu nezměnila.

**Klíčová slova:** polyhedrální oligomerní siloxán, POSS, epoxid, kompozit, polymerní síť

## **Annotation**

This work deals with nanocomposites based on epoxy thermosets composed of epoxy resin CHS-EPOXY 520, Jeffamine D-2000 hardener, and 2 types of nanostructured polyhedral oligomeric siloxanes (silsesquioxanes, POSS), namely glycidyl-POSS (EPOSS) and aminopropylisooctyl-POSS (APOSS). The literary survey is focused on relevant topics. The experimental part of this work deals with the preparation of nanocomposites, measuring their mechanical properties and water absorbency. It was found that if APOSS is used, the mechanical properties may deteriorate, but the water absorbency may decrease. When using the EPOSS, some mechanical properties may be improved, but the absorbency did not change compared to pure epoxy.

**Key words:** polyhedral oligomeric siloxane, POSS, composite, epoxide, composite, polymer network

# Obsah

<b>1. ÚVOD</b> .....	<b>16</b>
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>17</b>
2.1. POLYHEDRÁLNÍ OLIGOMERNÍ SILOXÁN .....	17
2.1.1. Struktura a syntéza .....	17
2.1.2. Vlastnosti.....	18
2.1.3. POSS jako ředidlo .....	18
2.1.4. POSS jako dispergační činidlo .....	19
2.1.5. Speciální aplikace.....	19
2.2. EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE .....	20
2.2.1. Úvod do tematiky epoxidových pryskyřic .....	20
2.2.2. Struktura .....	21
2.2.3. Syntéza .....	23
2.2.4. Typy tvrdidel .....	24
2.2.5. Vytvrzovací proces .....	25
2.2.6. Použití.....	28
2.3. KOMPOZITY.....	29
2.3.1. Úvod.....	29
2.3.2. Epoxy/POSS nanokompozity .....	30
<b>3. PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>31</b>
3.1. PŘEHLED HLAVNÍCH POUŽITÝCH CHEMIKÁLIÍ: .....	31
3.2. PŘEHLED DALŠÍCH POUŽITÝCH CHEMIKÁLIÍ .....	32
3.3. ANALYTICKÁ STANOVENÍ A VÝPOČET MNOŽSTVÍ AMINOVÉHO TVRDIDLA .....	33
3.4. PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITŮ A ZKUŠEBNÍCH TĚLES .....	34
3.5. POUŽITÉ METODY MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ VYTVRZENÝCH VZORKŮ .....	36
3.5.1. Infračervená spektroskopie .....	36
3.5.2. Termogravimetrie (TGA) .....	36
3.5.3. Zjištění obsahu solů.....	37
3.5.4. Zkouška nasákavosti vodou .....	37
3.5.5. Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC).....	37
3.5.6. Mechanická zkouška .....	37

3.5.7. Dynamická mechanická analýza (DMA) .....	38
<b>4. VÝSLEDKY A DISKUSE.....</b>	<b>39</b>
4.1.1. Infračervená spektroskopie .....	39
4.1.2. Termogravimetrie .....	40
4.1.3. Zjištění obsahu solu.....	41
4.1.4. Zkouška nasákavosti vodou .....	43
4.1.5. Diferenční skenovací kalorimetrie .....	46
4.1.6. Mechanické vlastnosti .....	47
4.1.7. Dynamická mechanická analýza .....	50
<b>5. ZÁVĚR.....</b>	<b>53</b>
<b>6. POUŽITÁ LITERATURA .....</b>	<b>55</b>

## Seznam obrázků

Obrázek 1: Obecná struktura oktamerního POSS.....	17
Obrázek 2: Struktura glycidylové skupiny (a) a epoxidové skupiny (b). ....	<u>2122</u>
Obrázek 3: Epichlorhydrin.....	22
Obrázek 4: Bisfenol A (dian). ....	22
Obrázek 5: Schéma alkalické kondenzace bisfenolu A s epichlorhydrinem. <sup>[7]</sup> .....	23
Obrázek 6: Schéma reakce aminu s epoxidovou skupinou.....	26
Obrázek 7: Schéma prvního kroku reakce-otevření anhydridu. ....	26
Obrázek 8: Schéma druhého kroku reakce-reakce s epoxidem. ....	<u>2627</u>
Obrázek 9: Vznik kvartérní báze při aniontové katalytické polymeraci epoxidové pryskyřice.....	27
Obrázek 10: Reakce kvartérní báze s alkoholem.....	27
Obrázek 11: Schéma reakce alkoxidového iontu s epoxidem.....	28
Obrázek 12: Porovnání spekter APOSS s referenčním epoxidem.....	39
Obrázek 13: Porovnání spekter EPOSS a referenčního epoxidu.....	40
Obrázek 14: Změna nasákavosti rozpouštědlem s rostoucím množstvím APOSS.....	42
Obrázek 15: Změna nasákavosti rozpouštědlem s rostoucím množstvím EPOSS.....	42
Obrázek 16: Graf změny nasákavosti s rostoucí koncentrací APOSS.....	44
Obrázek 17: Graf změny nasákavosti s rostoucí koncentrací EPOSS.....	44
Obrázek 18: Změna teploty skelného přechodu s rostoucím množstvím APOSS.....	46
Obrázek 19: Změna teploty skelného přechodu s rostoucím množstvím EPOSS.....	46
Obrázek 20: Změna modulu pružnosti s rostoucí koncentrací APOSS.....	47
Obrázek 21: Změna modulu pružnosti s rostoucí koncentrací EPOSS.....	48
Obrázek 22: Změna relativního prodloužení s rostoucím obsahem APOSS.....	48
Obrázek 23: Změna relativního prodloužení s rostoucím obsahem EPOSS.....	49
Obrázek 24: Změna pevnosti v tahu s rostoucím obsahem APOSS.....	49
Obrázek 25: Změna pevnosti v tahu s rostoucím obsahem EPOSS.....	50
Obrázek 26: Výsledky DMA analýzy pro APOSS.....	51
Obrázek 27: Výsledky DMA analýzy pro EPOSS.....	51

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Navážky jednotlivých složek .....	35
Tabulka 2: Teoretický a spočítaný obsah POSS.....	40
Tabulka 3: Tepelná odolnost jednotlivých systémů .....	41
Tabulka 4: Obsah solů v jednotlivých vzorcích .....	43
Tabulka 5: Úbytek hmotnosti vzorků po vakuovém sušení .....	45
Tabulka 6: Porovnání hodnot $T_g$ získaných pomocí DMA a DSC.....	52

## Seznam použitých zkratk

APOSS	polyhedrální oligomerní siloxán	funkcionalizovaný aminopropylisooktylovými skupinami
DETA	diethylentriamin	
DIAN	bisfenol A	
DMA	dynamická mechanická analýza	
DPTA	dipropylentriamin	
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie	
EPOSS	polyhedrální oligomerní siloxán	funkcionalizovaný glycidyllovými skupinami
NMA	kyselina nadicová	
PEEK	polyetheretherketon	
POSS	polyhedrální oligomerní siloxán	
PPE	polyfenylether	
TETA	triethylentetramin	
$T_g$	teplota skelného přechodu	
TGA	termogravimetrie	
THF	tetrahydrofuran	

# 1. Úvod

V současnosti se setkáváme s kompozity téměř všude. Díky výhodným vlastnostem způsobených jejich vícesložkovým charakterem mohou nahrazovat původně přírodní materiály používané například pro konstrukce lodí a letadel, kde se hlavně uplatňuje jejich nízká hmotnost a vysoká pevnost. Ve stavebnictví mohou zpevňovat nebo odlehčovat stavební materiály a využití našli i v biomedicině, kde se z nich připravují náhrady kostních tkání nebo náhrady a výplně zubů.

Jedny z nejčastěji používaných kompozitů jsou na bázi epoxidů s vhodným plnivem, jako jsou například skelná vlákna, ty jsou nejčastěji používány pro výrobu sportovního náčiní a konstrukci malých lodí. Tyto kompozity mají však často řadu nedostatků, jakou jsou například vyšší nasákavost vodou, špatné odolávání atomárnímu kyslíku nebo třeba špatná mezifázová adheze organické matrice s anorganickým plnivem. Pro tyto účely jsou na vzestupu hybridní sloučeniny, které obsahují organickou a anorganickou část, jako je například polyhedrální oligomerní silsesquioxán (siloxán). Díky svému hybridnímu charakteru mohou jeho organické části vytvářet chemické vazby s matricí a anorganická část může dodávat výslednému kompozitu speciální vlastnosti. Jeho složení a struktura dodává jeho kompozitům převážně vyšší tepelnou stálost, může dojít ke snížení nasákavosti vodou, lepším mechanickým vlastnostem nebo lepší odolností proti degradaci polymeru.

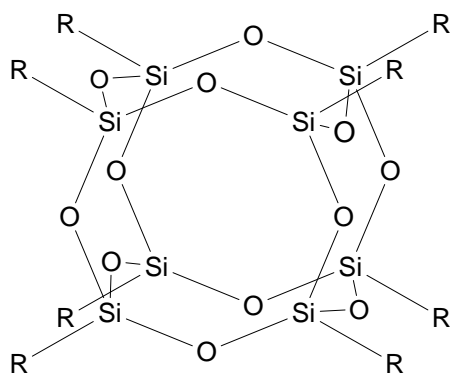
Tato práce byla zaměřena na změnu vlastností nanokompozitních epoxidových reaktoplasů při použití různých koncentrací dvou typů polyhedrálních oligomerních siloxánů, které plní rozdílné role ve výsledném systému. Měření bylo zaměřeno na změnu mechanických vlastností a nasákavost.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1. Polyhedrální oligomerní siloxán

#### 2.1.1. Struktura a syntéza

Polyhedrální oligomerní siloxány (POSS) jsou nanostruktury se základní stavební jednotkou  $\text{RSiO}_{1,5}$  (Obrázek 1). Jedná se o hybridní anorganickou klecovou strukturu s rozměry 1–5 nm s kovalentně navázanými organickými skupinami v rozích klece, které jsou vhodné k polymeracím nebo modifikacím polymerní sítě. Dle potřeby se mohou používat struktury i bez funkčních skupin, jednofunkční nebo vícefunkční. Dále se mohou struktury lišit počtem atomů křemíku, a tedy i svojí 3D strukturou. Nejzákladnější je struktura obsahující 6 atomů křemíku. Nejčastěji se však používá oktamerní POSS s 8 atomy křemíku převážně díky jeho nejsnazší syntéze, a tím nižší ceně. Lze se setkat také s POSS strukturami tvořenými 7, 10 nebo 12 atomy křemíku.



Obrázek 1: Obecná struktura oktamerního POSS.

První POSS byl syntetizován D.W. Scottem v roce 1946 kohydrolyzou dimethyldichlorsilanu, methyltrichlorsilanu a chloridu křemičitého a následným tepelným přesmykem za vzniku methylpolysiloxanu.<sup>[1]</sup> V posledních 20 letech roste zájem o hybridní polymery, a proto se teď zvyšuje poptávka po těchto materiálech. Existuje několik cest jejich syntézy a tato práce bude zaměřena převážně na oktamerní POSS, který je plně kondenzovaný, a ve své struktuře obsahuje 8 atomů křemíku v rozích klece. Jednou z cest je hydrolyza a kondenzace chloro- nebo alkoxy-silanů, kde vznikají nové Si-O-Si vazby. Tato cesta vede přímo

k syntéze oktamerního POSSu, nebo k přípravě částečně kondenzovaného monomeru s otevřenou klecovou strukturou (se 7 atomy křemíku a 3 hydroxylovými skupinami). Dalším krokem je modifikace funkčních skupin v rozích klece reakcemi buď na atomech křemíku nebo na organických skupinách. Nejčastěji připravované POSS struktury jsou jednofunkční, dvojfunkční a osmifunkční<sup>[2]</sup> Pro tuto bakalářskou práci byl vybrán POSS obsahující 8 glycidylových skupin (EPOSS) jako síťovací centrum a POSS obsahující jednu aminopropylisooktyl (APOSS) skupinu pro vytvoření rigidních spojovacích center.

### **2.1.2. Vlastnosti**

Jednotlivé typy molekul POSS se liší počtem atomů křemíku v kleci a tím její velikostí, nebo navázanými organickými skupinami, které mohou být od jednoduchých methylových skupin po složitější jako například epoxidové nebo aminové skupiny. Pokud je klecová struktura kompaktní s šesti nebo osmi atomy křemíku a v rozích jsou navázané malé organické skupiny, POSS aglomeruje jako prášek. Avšak pokud POSS obsahuje nepravidelnou klecovou strukturu tvořenou 12 nebo více atomy křemíku a organické skupiny jsou velké a flexibilní, jedná se o viskózní kapalinu. Díky hybridnímu charakteru vykazuje POSS dobrou rozpustnost ve většině rozpouštědel a monomerů. Komerčně je dostupná řada typů POSS molekul a díky možnosti modifikování velkou řadou organických skupin v neaktivním stavu se POSS vyznačuje velkou kompatibilitou s polymery.

POSS má díky svému hybridnímu charakteru a vysoké tepelné stabilitě mnoho využití, ale nejčastěji se používá jako ředidlo, dispergační činidlo nebo mazivo.

### **2.1.3. POSS jako ředidlo**

Některé polymery, jako například polyetheretherketon (PEEK) nebo polyfenylenether (PPE), se zpracovávají při vysokých teplotách a to až 400 °C, kdy běžná organická změkčovadla degradují. Aby se zabránilo degradaci a polymer byl snadněji tvarovatelný ve formách, je třeba přidávat jiné látky jako například na bázi POSS. Běžně se používá 10–20 hmotn. %, ale může se použít i větší množství bez zhoršení mechanických vlastností. Při použití 20 hmotn. % dochází až ke dvojnásobnému zvýšení indexu toku taveniny a na rozdíl od ostatních

použitelných změkčovadel, která mohou výsledný polymer plastifikovat, POSS polymer neplastifikuje.<sup>[3]</sup>

#### **2.1.4. POSS jako dispergační činidlo**

Dalším z častých využití POSS je pro usnadnění dispergace při přípravě různých typů disperzí. Pokud částice, které se snažíme dispergovat, mají nízkou afinitu k rozpouštědлу, tak vzniká nehomogenní směs. Látky napomáhající dispergaci reagují jak s částicí, tak s rozpouštědlem, a tím umožňují dispergaci. Hybridní charakter nanostruktur POSS způsobuje afinitu k organickým rozpouštědlům, tak i anorganickým částicím. POSS je tedy možné modifikovat dle potřeb a vybrat vhodné skupiny pro polymer, dané částice nebo rozpouštědlo. Tím je umožněno dispergovat například částice TiO<sub>2</sub> pomocí částečně kondenzovaného POSS s otevřenou klecovou strukturou typu POSS-silanol, kde volné hydroxylové skupiny reagují s částicemi TiO<sub>2</sub>, což umožňuje vytvořit homogenní směs anorganických částic s organickým rozpouštědlem.<sup>[4]</sup>

#### **2.1.5. Speciální aplikace**

I přes vysokou výrobní cenu existuje mnoho speciálních aplikací, při kterých POSS exceluje, a to hlavně díky jeho vysoké tepelné stabilitě a dobré kompatibilitě. Jedním ze speciálních použití jsou lubrikanty neboli maziva, a to například v kosmických aplikacích, kde nepříznivé podmínky, jako je vakuum, elektromagnetická radiace a vliv atomárního kyslíku, zabraňují použití běžných organických lubrikantů.<sup>[3,4]</sup>

Stabilita POSS proti atomárnímu kyslíku z něj dělá ideální plnivo pro mnoho kompozitů, které se využívají pro satelity na nízké oběžné dráze Země. Jedním typem kompozitů jsou bezbarvé kapton polyimidy s POSS strukturami funkcionalizovanými glycidylými nebo Aminovými skupinami, které se využívají jako kryty solárních článků.<sup>[5,6]</sup>

POSS modifikovaný glycidyl-etherovými nebo cykloalifatickými skupinami může sloužit v epoxidové pryskyřici jako zdravotně bezpečnější náhrada bisfenolu A. POSS zde slouží jako uzel polymerní sítě a dodává polymeru tuhost. Molekuly POSS jsou objemné, a proto v polymerní síti snižují volný objem a omezují pohyb molekul a tím zlepšují vlastnosti epoxidu, jako například pevnost, houževnatost a sníženou nasákavost vodou.<sup>[4]</sup>

## 2.2. Epoxidové pryskyřice

### 2.2.1. Úvod do tematiky epoxidových pryskyřic

V roce 1909 N. Prileschajew objevil, že olefiny mohou reagovat s kyselinou peroxybenzoovou za vzniku epoxidové pryskyřice<sup>[7]</sup>. Později si P. Castan při hledání nového dentálního materiálu nechal patentovat sloučeninu na bázi bisfenolA-diglycidyletheru (zkráceně DGEBA). V roce 1947 se epoxidové pryskyřice začaly vyrábět komerčně, a to hlavně jako filmtvorné materiály.<sup>[8]</sup>

Epoxidové pryskyřice jsou zpravidla oligomerní látky, které obsahují epoxidovou (oxiranovou) skupinu, a to buď v řetězci, nebo na konci řetězce. Jedná se o reaktoplasty neboli termosety, což jsou polymery, které vytvářejí při vytvrzování polymerní síť, a po vzniku vytvrzené sítě není možné materiál přetavit. Nejčastěji bývají v podobě bezbarvé nebo nažloutlé viskózní kapaliny. Epoxidové pryskyřice jsou nejčastěji používány ve formě dvousložkových systémů, kdy jednou složkou je samotná epoxidová pryskyřice a druhou složkou je tvrdidlo.

Pro vytvrzování dvousložkových systémů založených na polyaminovém tvrdidle je třeba znát epoxidový ekvivalent, vodíkový ekvivalent a aminové číslo tvrdidla, pro zjištění, kolik tvrdidla je třeba do epoxidu přidat. Pro zjištění epoxidového ekvivalentu se využívá titrace, kde bromovodík vzniklý z kvartérní amoniové soli reaguje s odměrným roztokem kyseliny chloristé v ledové kyselině octové a při prvním přebytku odměrného roztoku reaguje indikátor krystalová violet změnou barvy na modrozelenou. Epoxidový ekvivalent spočítáme dle rovnice (1):

$$\frac{EE}{kg} = \frac{V \times f \times 0,1}{m} \quad (1)$$

kde EE/kg je epoxidový ekvivalent,  $V$  je spotřeba titračního činidla (lze využít slepého pokusu v podobě „ $V-X$ “, kde  $X$  je spotřeba titračního činidla na slepý pokus) a  $m$  je navážka vzorku epoxidu.

Vodíkový ekvivalent udává poměr relativní molekulové hmotnosti aminu ku počtu aktivních vodíků dle rovnice (2):

$$H_{\text{ekv}} = \frac{M}{e} \quad (2)$$

kde  $H_{\text{ekv}}$  je vodíkový ekvivalent,  $M$  je molekulová hmotnost aminu a  $e$  je počet aktivních vodíků

Aminové číslo se stanovuje titrací vzorku v ledové kyselině octové roztokem kyseliny chloristé na indikátor krystalová violet do modrozeleného zabarvení. Hodnota se poté porovnává s teoretickou hodnotou pro zjištění potřeby nadbytku kvůli nedostatečné čistotě aminu. Aminové číslo spočítáme dle rovnice (3):

$$a. \text{ č.} = \frac{5,611 \times V \times f}{m} \quad (3)$$

kde  $a. \text{ č.}$  je aminové číslo,  $V$  je spotřeba (lze využít slepého pokusu v podobě „ $V-X$ “, kde  $X$  je spotřeba titračního činidla na slepý pokus),  $f$  je faktor kyseliny a  $m$  je navážka vzorku aminu

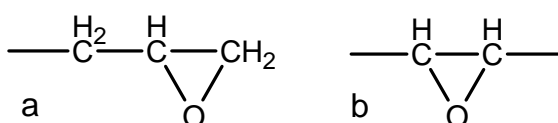
Pro výpočet množství tvrdidla se poté využije rovnice (4):

$$x = H_{\text{ekv}} \times \frac{EE}{kg} \times F \quad (4)$$

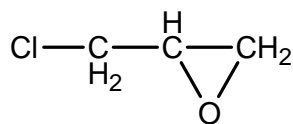
kde  $x$  je potřebné množství tvrdidla (g tvrdidla na kg pryskyřice),  $H_{\text{ekv}}$  je vodíkový ekvivalent a  $F$  je faktor pro přebytek tvrdidla o nižší čistotě

### 2.2.2. Struktura

Epoxidové pryskyřice mají ve své struktuře oxiranové kruhy (epoxidové skupiny) (Obrázek 2) jako svoji funkční skupinu. Nejběžnější typy epoxidových pryskyřic obsahují glycidylovou skupinu (2,3-epoxypropyl) (Obrázek 2) z monomeru epichlorhydrinu (Obrázek 3). Oxiranové kruhy se poté otevírají při reakci s tvrdidlem (obsahujícím nejčastěji aminovou skupinu) a vytvářejí novou vazbu.

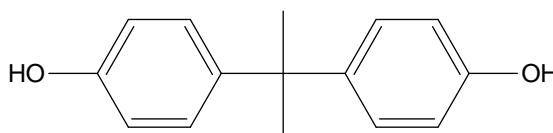


Obrázek 2: Struktura glycidylové skupiny (a) a epoxidové skupiny (b).



Obrázek 3: Epichlorhydrin

Nejvýznamnější epoxidové pryskyřice jsou na bázi aromatických glycidyletherů. Nejčastěji se využívají epoxidové pryskyřice připravené reakcí bisfenolu A (dian) (Obrázek 4) s epichlorhydrinem, jejichž molekulová hmotnost se pohybuje od 380 do 5000.<sup>[7]</sup> Tyto epoxidové pryskyřice jsou použity v této bakalářské práci.



Obrázek 4: Bisfenol A (dian).

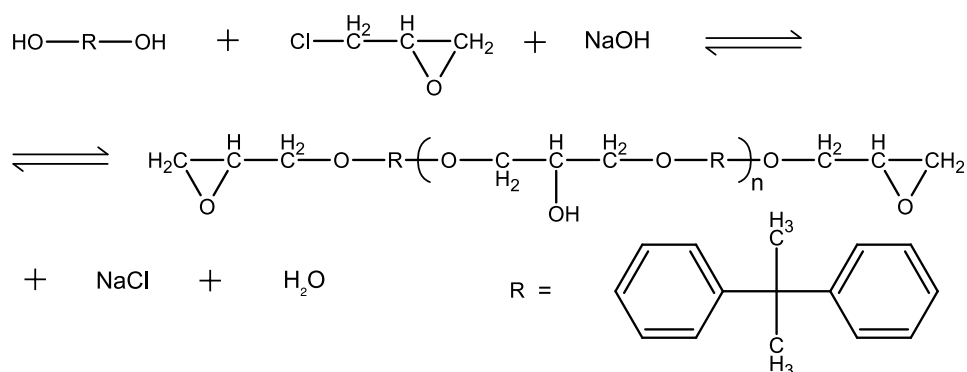
Dále se používají epoxidové pryskyřice na bázi novolaků, kde bisfenol A nahradíme fenolickým novolakem, a tím získáváme pryskyřice s molekulovou hmotností mezi 500 až 1300. Vzniklé pryskyřice bývají křehčí, ale mají vyšší tvarovou stálost za tepla než dianové pryskyřice se stejným tvrdidlem, která je dána jejich vyšší funkčností.

Alifatické a cykloalifatické epoxidové pryskyřice bývají na bázi glycidylether alkoholů, alifatických a cykloalifatických olefinoxidů a glycidylesterů. Poslední skupinou jsou pryskyřice, které ve svém skeletu obsahují atomy dusíku, křemíku nebo fosforu pro zlepšení vlastností vytvrzených produktů.<sup>[8,9]</sup>

### 2.2.3. Syntéza

Epoxidové pryskyřice se standardně připravují epoxidací olefinů v plynné fázi. Reakce je katalyzovaná oxidací, kde katalyzátorem je například stříbro nebo organické peroxidy. Katalýza je aktivována malým přídavkem dichlorethanu. Mezi další významné způsoby přípravy se dále řadí dehydrogenace substituovaných hydroxysloučenin, jako je dehydrogenace chlorhydrinetherů připravených adicí epichlorhydrinu na látky s hydroxylovou nebo karboxylovou skupinou. Epoxidové pryskyřice lze ještě syntetizovat kondenzací karboxylových sloučenin s halogenestery, z halogenovaných ketonů, z karbonylu niklu, nebo reakcí diazomethanu s aldehydy a ketony. [8,9]

Pro přípravu epoxidových pryskyřic na bázi bisfenolu A se poté používá alkalická kondenzace bisfenolu A s epichlorhydrinem (Obrázek 5). Poměrem mezi bisfenolem A a epichlorhydrinem lze upravit molekulovou hmotnost výsledného epoxidu. Při reakci je třeba použít dostatečné množství přebytku epichlorhydrinu. Běžný poměr bisfenolu A a epichlorhydrinu je 10:1. Přebytek epichlorhydrinu při reakci působí jako pomocné rozpouštědlo a nezreagovaný zbytek je poté odstraněn vakuem. Při reakci se dále používají katalyzátory jako jsou kvartérní amoniové sole a báze, fosfoniové sloučeniny a iontoměniče. Kvůli snaze redukovat ztráty epichlorhydrinu během výroby se využívají dvoustupňové dehydrohalogenace, kde v prvním stupni začíná dehydrohalogenace a je oddestilován přebytečný epichlorhydrin, který je nahrazen jiným pomocným rozpouštědlem, jako je například toluen, a poté se dehydrohalogenace dokončí.



Obrázek 5: Schéma alkalické kondenzace bisfenolu A s epichlorhydrinem. [7]

Novolakové epoxidové pryskyřice se připravují obdobným způsobem alkalické kondenzace v přebytku epichlorhydrinu. Alifatické glycidylethery se připravují adicí příslušného alkoholu na epichlorhydrin a následnou dehydrohalogenací vzniklého chlorhydrinetheru. Jako katalyzátory se využívá etherát fluoridu boritého nebo chloridu cíničitého. Reakce probíhá ve vodném roztoku hydroxidu sodného. <sup>[9,11]</sup>

#### 2.2.4. Typy tvrdidel

Nejběžněji používaná tvrdidla jsou na bázi aminů a polyaminů. Využívá se jak alifatických, tak aromatických aminů a dle potřeby lze použít primární, sekundární i terciální aminy. Primární a sekundární aminy fungují převážně jako reaktivní tvrdidla, zatímco terciální aminy fungují jako katalytická tvrdidla. Primární aminy obsahují aminové skupiny se dvěma reaktivními vodíky, které mohou reagovat se 2 epoxidovými skupinami, a mohou vytvrzovat epoxidy již při laboratorní teplotě otevřením oxiranového kruhu a vytvořením sekundárního aminu, který poté reaguje s druhým oxiranovým kruhem za vzniku terciálního aminu. Při použití delších alifatických nebo aromatických aminů je třeba vytvrzovat za zvýšené teploty, někdy až nad 200 °C. Využívané aminy jsou nejčastěji nízko viskózní kapaliny, které se snadno mísí s epoxidy, a musí být minimálně dvojfunkční. Nejčastější tvrdidla na bázi aminů jsou například diethylentriamin (DETA), triethylentetramin (TETA) a dipropylentriamin (DPTA). Pro speciální aplikace pro dosažení houževnatých systémů se používají tvrdidla typu Jeffamine, jako například Jeffamine D-2000, D-230 nebo T-5000. Jedná se převážně o lineární polyetheraminy s nízkou viskozitou. Jeffaminy mohou obsahovat 1 až 3 aminové skupiny na koncích řetězce. Číslo uváděné výrobcem v názvu udává jeho přibližnou molekulovou hmotnost. Dále písmeno „D“ nebo „T“ v názvu označuje, zda se jedná o diamin, respektive triamin. <sup>[12,13]</sup>

Anhydridy patří mezi další často používaná tvrdidla. Na rozdíl od aminových tvrdidel je vytvrzování pomalejší a probíhá jako dvoustupňová reakce, jejímž finálním produktem jsou diestery. K vytvrzování je třeba vyšších teplot a to kolem 150–170 °C. Využívá se jak kapalných, tak pevných anhydridů. Při použití výchozích složek neobsahujících nečistoty v podobě vody, karboxylových skupin nebo hydroxylových skupin probíhá reakce velmi pomalu, a proto je třeba využít iniciátoru. Využívaný poměr mezi karboxylovými skupinami anhydridu a epoxidovými skupinami bývá od 0,5:1 po 0,85:1,1. Vzniklé epoxidy mají nižší odolnost proti alkáliím než epoxidy tvrzené aminy, ale mají velkou tepelnou stabilitu a nízký úbytek hmotnosti i po dlouhodobém vystavením zvýšeným teplotám. Pevné anhydridy se vyznačují nízkou

rozpustností a vysokou teplotou tání, a proto se špatně mísí s epoxidy na rozdíl od kapalných anhydridů. Mezi využívané pevné anhydridy patří například ftalanhydrid, anhydrid kyseliny hexahydroftalové nebo maleinanhydrid. Běžně používané kapalné anhydridy jsou například anhydrid kyseliny nadicové (NMA) nebo dianhydrid kyseliny dodecylsukcinové.

Předešlá tvrdidla se řadí mezi nejčastěji používaná, dále lze využít jako tvrdidla polymerkaptany (obsahující thiolovou skupinu), karboxylové kyseliny, polyamidy nebo polyfenoly. Epoxidové pryskyřice je možné vytvrzovat i bez přidání tvrdidla, a to polymerací epoxidových skupin Lewisovými bázemi nebo kyselinami. [9,11,14,15]

### 2.2.5. Vytvrzovací proces

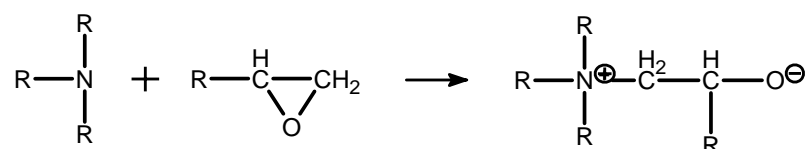
Při vytvrzování epoxidových pryskyřic vznikají z kapalných nízkomolekulárních oligomerů polymerní sítě, které není možné již přetavit. Jak již bylo zmíněno, vytvrzuje se buď tvrdidly, která vytváří alternující kopolymery s epoxidovými pryskyřicemi, nebo polymerační reakcí mezi samostatnými epoxidovými skupinami. Vytvrzené epoxidy získávají řadu vlastností, jako je například chemická odolnost, tepelná a rozměrová stálost a další. Vhodné tvrdidlo se volí podle požadovaných vlastností výsledného epoxidu a podle použité epoxidové pryskyřice.

Reagovat mohou jak hlavní epoxidové skupiny, tak vedlejší hydroxylové skupiny, ty jsou však méně reaktivní. Při rostoucí molekulové hmotnosti pryskyřice klesá počet epoxidových skupin a roste počet hydroxylových. Nízkomolekulární pryskyřice jsou považovány za dvojfunkční, tudíž berou se v potaz pouze epoxidové skupiny, zato vysokomolekulární epoxidy vytváří síťovací centra i pomocí hydroxylových skupin. Během vytvrzování se obecně otevírají epoxidové kruhy a vznikají nové vazby na uhlíku a kyslíku. Všechny probíhající reakce mají iontový charakter. Pokud reagují i hydroxylové skupiny, reakce probíhá jako polykondenzace a vzniká vedlejší těkavý produkt, jako je voda nebo alkohol. Během vytvrzovací reakce roste konverze a molekulová hmotnost polymeru až do bodu gelace. To je bod, kdy molekulová hmotnost dosahuje nekonečné hodnoty, jelikož polymer je celý zesítěný. S rostoucí konverzí klesá podíl nízkomolekulárních (rozpustných) frakcí, tzv. solu, který tvoří monomery a oligomery, a roste teplota skelného přechodu. Vytvrzovací proces může ovlivnit poměr funkčních skupin, jejich reaktivita nebo koncentrace. Při vytvrzování aminy reagují nejprve primární aminy za vzniku sekundárních aminů

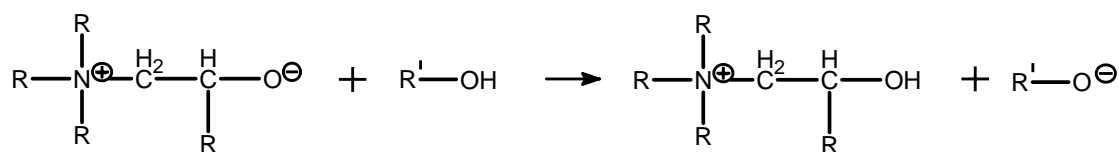


Karboxylové kyseliny vytvrzují reakcí s epoxidovou skupinou za vzniku hydroxyesterů a diesterů. Vytvrzování se může provádět již vytvořeným polyesterem. Ke katalýze reakce se používají aminy nebo fosfoniové sole. Během reakce může docházet k dalším sekundárním reakcím. Vedlejším produktem polyesterifikace je voda, která se musí ze systému odvádět, aby nedošlo k defektům vytvrzené struktury.

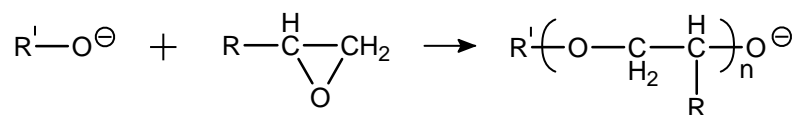
Vytvrzování epoxidových pryskyřic polymerací je katalytická reakce za přítomnosti Lewisových bází nebo kyselin, jako jsou například terciální a sekundární aminy, kovové hydroxidy, popřípadě chloridy a fluoridy. Jedná se o kationtové a aniontové reakce a výsledný polymer obou reakcí je stejný. U aniontových reakcí katalyzovaných terciálními aminy vznikají nejprve kvartérní báze (Obrázek 9). Ty pak reagují s alkoholem za vzniku alkoxidového iontu (Obrázek 10), který polymeruje s epoxidovou skupinou (Obrázek 11).



Obrázek 9: Vznik kvartérní báze při aniontové katalytické polymeraci epoxidové pryskyřice.



Obrázek 10: Reakce kvartérní báze s alkoholem.



Obrázek 11: Schéma reakce alkoxidového iontu s epoxidem.

Jako další tvrdidla se používají amidy, u kterých vodíkové atomy na amidové skupině reagují s epoxidovou skupinou za přítomnosti hydroxidů alkalických kovů. Polythioalkoholy reagují pomocí HS– skupin adičním mechanismem s epoxidovou skupinou. Polyfenoly reagují s epoxidem adičním mechanismem za přítomnosti bází. [9,15,16]

### 2.2.6. Použití

Hlavním použitím epoxidových pryskyřic a jejich vytvrzených polymerních produktů (epoxidů) jsou ochranné nátěry převážně kovových substrátů, ale i dřeva a betonu, a to díky dobré chemické a tepelné odolnosti, vysoké tvrdosti, rozměrové stabilitě, dobré přilnavosti k povrchu a odolnosti proti radiačnímu záření. Další z výhod při používání epoxidů jako ochranných nátěrů je, že se jedná o vysoko sušinnové systémy. V současnosti je snaha o snížení použití nátěrů s vysokým obsahem rozpouštědel, a to hlavně z ekologických důvodů. Nejčastěji se jako nátěrové hmoty používají epoxidy na bázi dianu a aminu. Vytvrzené epoxidové pryskyřice mají dobrou odolnost i proti rozpouštědlům, mohou odolávat i anorganickým kyselinám a zásadám nebo slané vodě, avšak mohou mít nižší odolnost proti organickým kyselinám. Dalším faktorem je dobrá přilnavost na podkladový substrát, ten však musí mít dobrou povrchovou úpravu, jelikož například mastnota může způsobit defekty na spoji mezi epoxidem a povrchem substrátu.

Lepidla na bázi epoxidů jsou vhodná pro lepení skel, dřeva, porcelánu, reaktoplastů, pryže a dalších, nejčastěji se však používají na lepené spoje kovů díky své dobré adhezi vlivem přítomnosti hydroxylových a epoxidových skupin. Vytvrzené epoxidové sítě se vyznačují i dobrou kohezí a lepidla tak mají dobré pevnosti v odlupování. Další výhodou je minimální změna objemu při vytvrzování a fakt, že není třeba použití rozpouštědel, která by při odpařování mohla způsobit nedokonalosti.

Epoxidy se dále využívají i v elektrotechnice a elektronice, a to hlavně díky svým dobrým elektroizolačním vlastnostem. Nejčastěji se používají na zalévání elektrických obvodů, popřípadě pro výrobu základních desek.

Kompozity, kde kontinuální složku tvoří epoxidy, jsou v dnešní době často používané. Jako výztuž nejčastěji bývají skleněná nebo uhlíková vlákna. Kompozity na bázi epoxidů s vlákny se vyznačují vysokou pevností a zároveň nízkou hmotností. Proto se využívají jako konstrukční materiály pro letadla, auta nebo lodě. Speciální aplikace epoxidových kompozitů jsou například listy vrtulí větrných elektráren.

Mezi další aplikace lze zařadit lisovací hmoty, impregnační hmoty, materiály při výrobě implantabilních kardiostimulátorů a urostimulátorů nebo při odlévání soch. <sup>[9,17]</sup>

## **2.3. Kompozity**

### **2.3.1. Úvod**

S kompozity se v dnešní době setkáváme v mnoha odvětvích, a to od konstrukčních materiálů jako železobeton a sklolaminát po lékařské speciální materiály na výrobu zubních plomb nebo speciální materiály využívané ve vesmírných programech. Kompozity jsou materiály, které se skládají ze dvou nebo více složek. Obecně se složky dělí na matrici a výztuž. Matrice tvoří kontinuální složku kompozitu a má spojující funkci a vytváří tvar tělesa. Matricí bývají například kovy, polymery nebo anorganické nekovové materiály jako keramika či sklo. Výztuž je diskontinuální složkou, která dodává kompozitu speciální vlastnosti (například pevnost v tahu a modul pružnosti) oproti samostatné matrici. Výztuží bývají nejčastěji částice nebo vlákna. Vhodná kombinace matrice a výztuže se vyznačuje dobrou mezifázovou adhezí, kdy matrice smáčí povrch výztuže, a tím se vytvoří pevný spoj mezi nimi. Vlastnosti výsledného materiálu mimo jiné určují vybrané složky, poměr, v jakém jsou jednotlivé složky zastoupeny, jak dobře jsou částice rozptýleny nebo zda jsou vlákna souběžná nebo na sebe kolmá.

Nanokompozity se od kompozitů liší tím, že částice výztuže mají alespoň jeden příčný rozměr v rozmezí 1–100 nm. Jako nanočástice se využívají například oxidy kovů, jílové destičky, saze, uhlíkové nanotrubičky nebo silika. Využívané nanočástice mohou způsobovat elektrickou a tepelnou vodivost nevodivých polymerů, zvyšovat pevnost a odolnost, snižovat propustnost pro plyny a hořlavost nebo mohou mít protikorozní a antioxidační vlastnosti.

### 2.3.2. Epoxy/POSS nanokompozity

Epoxydy je možné upravovat i nanostrukturami typu POSS. Kompozit tohoto typu lze připravit více způsoby. Díky variabilitě POSS molekul je možné použít nefunkcionalizovaný POSS působící pouze jako nereaktivní plnivo, nebo POSS s glycidyllovou či aminovou skupinou, který reaguje buď s epoxidovou pryskyřicí nebo tvrdidlem pro vytvoření komplexní síťové struktury. Proto se funkcionalizovaný POSS často označuje jako plnivo o nulovém objemu. Přídavkem nanostruktur POSS do epoxidu lze zlepšit řadu jejich vlastností, jako například zvýšit teplotu skelného přechodu a modul pružnosti, snížit nasákavost nebo zvýšit elektrickou vodivost. Nejčastěji se však nanostrukturální POSS používá pro zlepšení tepelné stability. Známé epoxidové systémy mají obsah nanostruktur POSS mezi 1–10 hmotn. %, ale mohou se používat i systémy obsahující desítky hmotn. %. [2,19,20]

### 3. PRAKTICKÁ ČÁST

#### 3.1. Přehled hlavních použitých chemikálií

Pro přípravu desek nanokompozitů na zkušební tělíska byly použity následující látky:

- ***Epoxidová pryskyřice CHS – EPOXY 520***  
*Molární hmotnost: cca 520 g/mol*  
*Epoxidový ekvivalent: 182-192 g/mol*  
*Registrační číslo CAS: 1675-54-3*  
*Výrobce: Spolchemie a.s.*
- ***Aminové tvrdidlo Jeffamine D-2000***  
*Molární hmotnost: cca 2000 g/mol*  
*Aminové číslo: 514 g/mol*  
*Registrační číslo CAS: 9046-10-0*  
*Výrobce: Sigma-Aldrich s.r.o.*
- ***POSS funkcionalizovaný aminopropylisooktylovými skupinami (APOSS)***  
*Molární hmotnost: 1267,34 g/mol*  
*Aminové číslo: 634 g/mol*  
*Registrační číslo CAS: nedostupné*  
*Výrobce: Hybrid Plastics*
- ***POSS funkcionalizovaný glycidyllovými skupinami (EPOSS)***  
*Molární hmotnost: 1337,88 g/mol*  
*Epoxidový ekvivalent: 167 g/mol*  
*Registrační číslo CAS: 68611-45-0*  
*Výrobce: Hybrid Plastics*

## 3.2. Přehled dalších použitých chemikálií

Pro pomocné účely byly využity následující látky:

- **Chloroform**  
*Molární hmotnost: 119,38 g/mol*  
*Registrační číslo CAS: 67-66-3*  
*Výrobce: Sigma-Aldrich s.r.o.*  
*Využití: Titrace-rozpouštědlo*
  
- **Kyselina octová**  
*Molární hmotnost: 60,0516 g/mol*  
*Registrační číslo CAS: 64-19-7*  
*Výrobce: Penta s.r.o.*  
*Využití: Titrace*
  
- **Kyselina chloristá**  
*Molární hmotnost: 100,46 g/mol*  
*Registrační číslo CAS: 7601-90-3*  
*Výrobce: Penta s.r.o.*  
*Využití: Titrace*
  
- **Hexadecyltrimethylamonium bromid**  
*Molární hmotnost: 364,45 g/mol*  
*Registrační číslo CAS: 57-09-0*  
*Výrobce: Sigma-Aldrich s.r.o.*  
*Využití: Titrace*
  
- **Krystalová violet'**  
*Molární hmotnost: 407,99 g/mol*  
*Registrační číslo CAS: 7601-90-3*  
*Výrobce: Penta s.r.o.*  
*Využití: Titrace-indikátor*

- **Tetrahydrofuran**

*Molární hmotnost: 72,11 g/mol*

*Registrační číslo CAS: 109-99-9*

*Výrobce: Penta s.r.o.*

*Využití: Rozpoštědlo-botnání*

### 3.3. Analytická stanovení a výpočet množství aminového tvrdidla

Pro výpočet množství tvrdidla potřebného pro vytvrzení epoxidové pryskyřice a určení množství POSS pro přípravu nanokompozitů byly stanoveny aminová čísla a epoxidové ekvivalenty získané titrací pomocí automatického titrátoru TitroLine 7000 od výrobce SI Analytics.

CHS-EPOXY 520 a EPOSS byly rozpuštěny v 50 ml směsi chloroformu a ledové kyseliny octové (objemový poměr 4:1), do které byl přidán zhruba 1 g hexadecyltrimethylamonium bromidu a krystalová violet jako indikátor pro potvrzení dat titrátoru. Roztok byl titrován 0,01M kyselinou chloristou.

Jeffamine D-2000 a APOSS byly rozpuštěny v 50 ml ledové kyseliny octové. Jako indikátor byla použita krystalová violet pro potvrzení dat titrátoru. Roztok byl titrován 0,01M kyselinou chloristou.

Změřená data odpovídala hodnotám, které výrobci uvádí.

Ze získaných hodnot epoxidových ekvivalentů a aminových čísel v podobě g/mol (gram funkčních skupin na 1 mol látky) bylo vypočítáno množství tvrdidla, a to pomocí vztahu dle rovnice (5):

$$x = \frac{a.č.}{EE+a.č.} = \frac{182}{514+182} = 0,733 \quad (5)$$

kde *a. č.* je aminové číslo a *EE* epoxidový ekvivalent (obě hodnoty v podobě g/mol, to je gramů epoxidových/aminových skupin na mol sloučeniny). Podle výpočtu bylo použito 73,3 hmotn. % Jeffamine D-2000 a 26,7 hmotn. % CHS-EPOXY 520.

### 3.4. Příprava nanokompozitů a zkušebních těles

V prvním kroku byla vyzkoušena mísitelnost a snášlivost použitých kapalných POSS se systémem CHS-EPOXY 520 a Jeffamine D-2000. Využity byly 2 typy POSS, a to EPOSS obsahující 8 glycidylových skupin a APOSS obsahující 1 aminoskupinu. Nejprve byl připraven směs POSS s danou složkou. Byl připraven roztok Jeffamine D-2000 obsahující 5 hmotn. % APOSS a bylo sledováno, zda je směs opaleskující (v tom případě by APOSS nebyl mísitelný) nebo průhledná. Jako další byl připraven roztok CHS-EPOXY 520 obsahující 5 hmotn. % EPOSS pro sledování mísitelnosti. Obě výsledné směsi byly důkladně míchány a bylo zjištěno, že v obou případech je POSS mísitelný. Do vzniklých směsí byla přidána chybějící složka pro vznik epoxidového termosetu. Vzorky byly vytvrzovány v režimu: 20 h při 80 °C, 2 h při 100 °C a pro případné dotvrzení byla teplota zvýšena na 110 °C na 2 h. Výsledné vzorky byly proměřeny na DSC pro zjištění, zda došlo k úplnému vytvrzení.

Bylo připraveno 9 desek vytvrzených epoxidových reaktoplastů na bázi CHS-EPOXY 520 a Jeffamine D-2000 s rostoucím množstvím POSS nanostruktur. První deska s označením „Ref“ obsahovala pouze CHS-EPOXY 520 a Jeffamine D-2000. Pro oba typy POSS byly připraveny desky s rostoucím obsahem POSS, a to 2, 5, 10 a 20 % daného POSS. Desky byly připraveny v kovových formách se silikonovou distanční vložkou o šířce 2 mm.

Bylo spočítáno, že do formy o rozměrech 26 × 18,5 × 0,2 cm bylo třeba zhruba 115 g epoxidu, pro případ ztrát byly připraveny epoxidy v 5 % nadbytku, a to bylo 121 g. Podle soustav 2 rovnic o 2 neznámých (6) byly spočítány potřebné navážky EPOSS, epoxidové pryskyřice a Jeffamine D-2000.

$$m_e \times EE_e + m_{pe} \times EE_{pe} = m_j \times a.č.j$$
$$\frac{m_{pe}}{m_{pe} + m_e + m_j} = x \quad (6)$$

kde  $m_e$  je potřebná navážka epoxidové pryskyřice (g),  $EE_e$  je epoxidový ekvivalent epoxidové pryskyřice (g/mol),  $m_{pe}$  je potřebná navážka EPOSS (g),  $EE_{pe}$  je epoxidový ekvivalent EPOSS (g/mol),  $m_j$  je potřebná navážka Jeffamine D-2000 (g),  $a.č.j$  je aminové číslo Jeffamine D-2000 (g/mol) a  $x$  je procentuální zastoupení EPOSS jako desetinné číslo.

Pro APOSS byla vytvořena soustava 2 rovnic o 2 neznámých (7).

$$m_e \times EE_e = m_{pa} \times EE_{pa} + m_j \times a. \check{c}.j$$

$$\frac{m_{pa}}{m_{pa}+m_e+m_j} = x \quad (7)$$

kde  $m_e$  je potřebná navážka epoxidové pryskyřice (g),  $EE_e$  je epoxidový ekvivalent epoxidové pryskyřice (g/mol),  $m_{pa}$  je potřebná navážka APOSS (g),  $EE_{pa}$  je epoxidový ekvivalent APOSS (g/mol),  $m_j$  je potřebná navážka Jeffamine D-2000 (g),  $a. \check{c}.j$  je aminové číslo Jeffamine D-2000 (g/mol) a  $x$  je procentuální zastoupení APOSS jako desetinné číslo.

Výsledné hodnoty navážek jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1: Navážky jednotlivých složek.

Označení vzorku	Teoretický obsah POSS (hmotn. %)	$m_{EPOSS}$ (g)	$m_{APOSS}$ (g)	$m_{CHS-EPOXY}$ (g)	$m_{Jeffamine}$ (g)
Ref	0	0	0	32,31	88,69
A-2	2	0	2,42	32,21	86,54
A-5	5	0	6,06	32,21	83,49
A-10	10	0	12,12	32,21	77,33
A-20	20	0	24,23	32,21	65,82
E-2	2	2,42	0	29,69	89,06
E-5	5	6,06	0	25,74	89,06
E-10	10	12,12	0	19,14	89,06
E-20	20	24,23	0	5,97	89,06

Formy byly před uzavřením natřeny pryskyřicovým separátorem. Výsledné uzavřené formy byly vloženy do sušárny se zvoleným programem. Po vytvrzení byly formy nechány pozvolně zchladnout v sušárnách a po vychlazení byly z forem vyjmuty desky. Z každé desky byly vyřezána tělíska potřebná k měření.

### 3.5. Použité metody měření vlastností vytvrzených vzorků

Příprava vzorků proběhla v pořádku, až na vzorky obsahující 10 a 20 hmotn. % APOSS, kde došlo k částečnému oddělení jedné z výchozích látek v podobě kapaliny, a proto byly použity i metody pro určení, o jakou komponentu se jedná. Další měření byla zaměřena na změnu mechanických vlastností a nasákavosti systémů obsahujících rostoucí koncentrace 2 typů POSS nanostruktur v porovnání s čistým referenčním epoxidem. Deska obsahující 20 hmotn. % APOSS poté nebyla použita na následující měření z důvodu oddělení velkého množství jedné ze složek. U desky obsahující teoretických 10 hmotn. % APOSS došlo k oddělení jen malého množství, a proto byla použita i pro následující měření.

#### 3.5.1. Infračervená spektroskopie

Na spektrofotometru Invenio X od výrobce Bruker Corporation bylo ověřováno, jaká z použitých komponent se nezabudovala do systému. Také bylo zjišťováno, zda vzorky již neobsahují nezreagované epoxidové a aminové skupiny.

#### 3.5.2. Termogravimetrie (TGA)

Na přístroji TGA Q500 od výrobce TA Instruments, Inc. bylo provedeno měření úbytku hmotnosti pro zjištění skutečného obsahu POSS nanostruktur ve vzorcích. Dále bylo měření využito pro zjištění tepelné stability vzorků.

Za předpokladu, že při termickém rozpadu anorganické části jedné molekuly POSS molekul vzniká pouze 8 molekul  $\text{SiO}_2$ , byla získaná data v porovnání s čistým epoxidem použita pro výpočet skutečného obsahu POSS nanostruktur pomocí rovnice (8):

$$x = \left( \frac{m_{vz} - m_0}{\frac{M_{\text{SiO}_2}}{8}} \right) \times M_{\text{POSS}} \quad (8)$$

kde  $x$  je reálný hmotnostní zlomek daného POSS,  $m_{vz}$  je hmotnost zbytku vzorku obsahující POSS po měření,  $m_0$  je hmotnost zbytku po měření čistého epoxidu,  $M_{\text{SiO}_2}$  je molární hmotnost  $\text{SiO}_2$  a  $M_{\text{POSS}}$  je molární hmotnost daného POSS.

### **3.5.3. Zjištění obsahu solů**

Z každé desky byla připravena 2 tělíška o rozměrech zhruba  $1 \times 1$  cm. Tělíška byla zvážena a vložena do tetrahydrofuranu na nabobtnání. Po 5 dnech byla tělíška zvážena pro zjištění změny hmotnosti, a tedy míry síťové hustoty. Poté byla vakuově vysušena při  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  a znovu zvážena, přičemž změna hmotností před nabobtnáním a po vysušení byla spočítána jako rozpustný sol.

### **3.5.4. Zkouška nasákavosti vodou**

Dle normy ČSN ISO 62 byla stanovena nasákavost ve vodě za laboratorní teploty. Z každé desky byla připravena 4 tělíška o rozměrech  $6 \times 6$  cm. První kontrolní měření proběhlo po 3 dnech, poté po dalších 3 dnech a finální měření proběhlo po dalších 4 dnech. Po celkových 10 dnech byla tělíška nejprve nechána vyschnout na vzduchu a poté vakuově dosušena při  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  pro zjištění, zda vzorky obsahují vodorozpustné látky. Jedním z předpokladů a požadavků pro tuto zkoušku bylo snížení nasákavosti pro oba systémy oproti čistému referenčnímu epoxidu.

### **3.5.5. Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)**

Byla změřena teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) všech vzorků v rozmezí teplot  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  až  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  při rychlosti ohřevu a chlazení  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . K měření byl použit přístroj Discovery DSC 250 od výrobce TA Instruments, Inc. Z dat bylo dále vyvozeno, zda v daném teplotním rozsahu nedochází k dotvrzování, které by bylo zobrazeno ve výsledné křivce jako změna tepla.

### **3.5.6. Mechanická zkouška**

Na stroji LabTest 6.50.1.31.1 od výrobce LABORTECH s.r.o. byly změřeny dle normy ASTM 1708 mechanické vlastnosti všech vzorků pomocí mikrotělísek ve tvaru „psí kosti“ o délce 5 cm, šířce 5 mm a tloušťce 2 mm. Pro každý vzorek bylo připraveno minimálně 6 tělísek, přičemž do výsledků bylo zohledněno 5 nejstabilnějších měření.

### 3.5.7. Dynamická mechanická analýza (DMA)

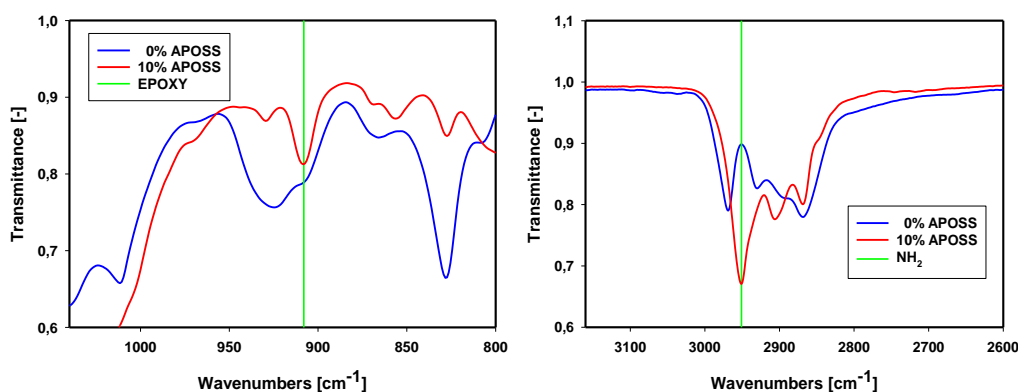
Dle normy ČSN EN ISO 6721-1 byla provedena dynamická mechanická analýza pro zjištění přesnější hodnoty  $T_g$  a vlivu obsahu nanostruktur POSS na proměnné mechanické namáhání. Měření bylo provedeno na přístroji Discovery DHR-3 od výrobce TA Instruments, Inc. Měření spočívalo v torzi tělísek o velikost  $1 \times 5$  cm v čelistech vzdálených od sebe 4 cm v rozmezích teplot -70 až 20 °C. Rychlost ohřevu byla nastavena na 2 °C/min a frekvence na 1 Hz.

## 4. Výsledky a diskuse

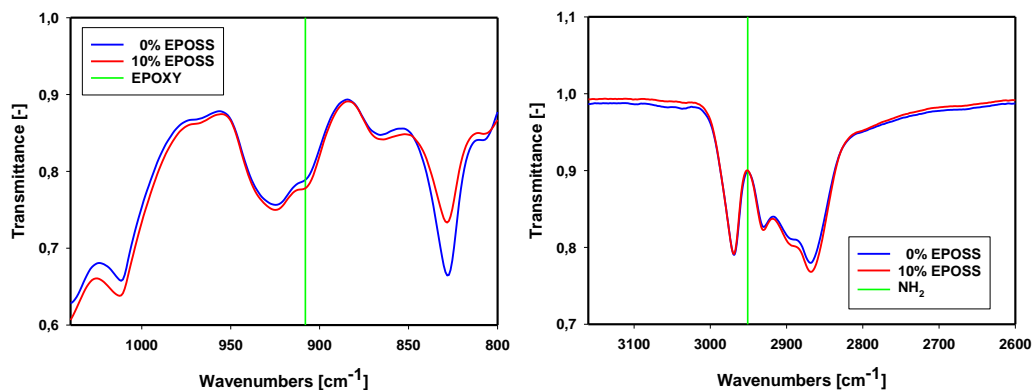
### 4.1.1. Infračervená spektroskopie

Jelikož všechny složky systému byly kapalné, nebylo možné vizuálně určit vyloučenou složku, a proto bylo využito infračervené spektroskopie na krystalu pro zjištění, jaké komponenty se oddělily, a to porovnáním spekter z oddělené kapaliny se spektry čistých látek. Touto metodou bylo zjištěno, že oddělená kapalina byla tvořena čistým APOSS, který se nezabudoval pravděpodobně z důvodu špatné mísitelnosti s vybraným systémem.

Dále bylo zjištěno, že při použití APOSS vzniklý systém obsahuje volné nezreagované epoxidové a aminové skupiny i ve vzorcích, kde nedošlo k oddělení žádné ze složek (viz Obr. 12, vlevo epoxidový pás, vpravo aminový pás). V případě EPOSS můžeme pozorovat, že výsledná spektra vzorku kopírují spektra referenčního čistého epoxidu (Obr. 13, vlevo epoxidový pás, vpravo aminový pás), a tudíž vzorek neobsahuje žádné nezreagované funkční skupiny.



Obrázek 12: Porovnání spekter APOSS s referenčním epoxidem.



Obrázek 13: Porovnání spekter EPOSS a referenčního epoxidu.

#### 4.1.2. Termogravimetrie

Měřením na termováhách bylo ověřeno, že skutečný obsah POSS nanostruktur se liší od teoretického, za předpokladu, že zbytky po nanostrukturách POSS jsou tvořeny pouze čistým SiO<sub>2</sub>. Z důvodu použití dusíkové inertní atmosféry však mohlo docházet ke vzniku jiných aduktů. Výsledné hodnoty jsou zaznamenány v Tabulce 2. U APOSS došlo k chybným měřením a hodnoty neodpovídají realitě, dokonce nemají žádný trend. Tento jev je pravděpodobně způsoben nižší hodnotou tepelné stability APOSS nanostruktur než samostatného epoxidu a nízké nižší mírou zabudovatelnosti APOSS do systému. V případě EPOSS však můžeme vidět jasné pravidelné přírůstky množství POSS, které částečně odpovídají teoretickým hodnotám.

Tabulka 2: Teoretický a stanovený obsah POSS.

Označení	Teoretický obsah POSS (hmotn. %)	Stanovený obsah POSS (hmotn. %)
Ref	0	0
A-2	2	2,66
A-5	5	-1,09
A-10	10	2,74
E-2	2	4,79
E-5	5	8,31
E-10	10	13,81
E-20	20	24,46

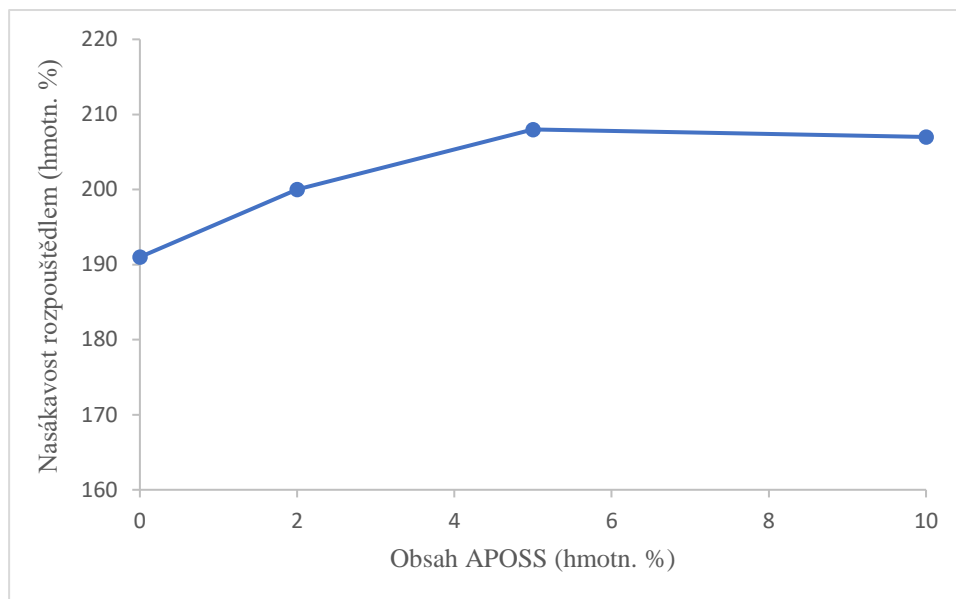
Tepelná stabilita se hodnotí pomocí teploty, při které dojde k úbytku 5 hmotn. % látky ( $T_{5\%}$ ). Nanostruktury POSS se vyznačují výtečnou tepelnou stabilitou i pro jejich kompozity. Výrobce uvádí tepelnou stabilitu u APOSS 307 °C a u EPOSS 365 °C. Použity epoxid tvořený CHS-EPOXY 520 a Jeffamine D-2000 patří také mezi teplotně odolné epoxidy. Bylo předpokládáno, že s rostoucí koncentrací POSS bude teplotní stabilita růst. Avšak výsledky ukázaly, že díky vysoké tepelné stabilitě čistého referenčního epoxidu nedochází ke změně, jak je vidět z Tab. 3.

Tabulka 3: Tepelná odolnost jednotlivých systémů.

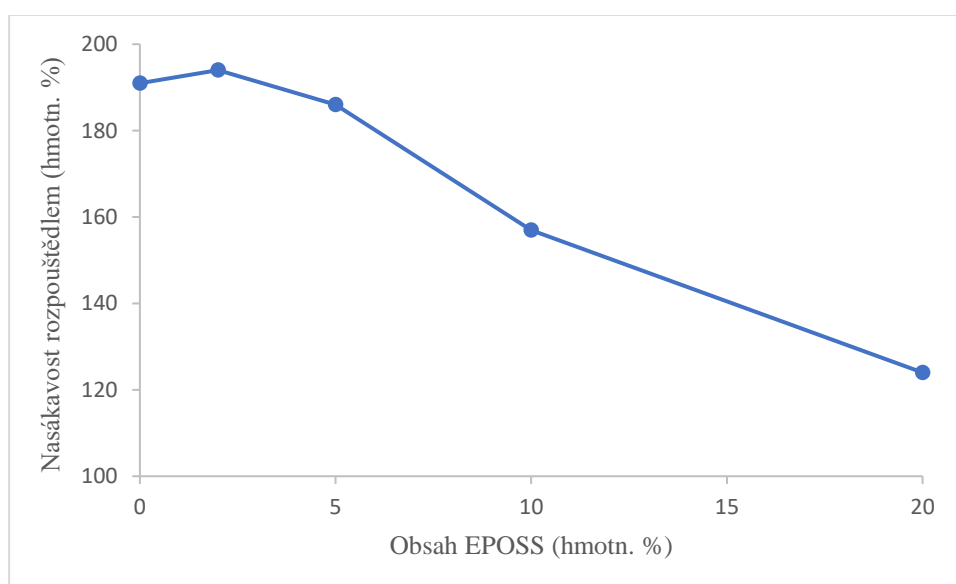
Označení	Teoretický obsah POSS (hmotn. %)	$T_{5\%}$ (°C)
Ref	0	347
A-2	2	348
A-5	5	347
A-10	10	348
E-2	2	344
E-5	5	345
E-10	10	347
E-20	20	341

#### 4.1.3. Zjištění obsahu solu

Nejprve byly vzorky zváženy ihned po vyjmutí z rozpouštědla (THF) pro zjištění změn nasákavosti. Z výsledků vyplývá, že při použití APOSS (viz Obr. 14) nedojde k výrazně změně nasákavosti se zvyšujícím se obsahem POSS. V případě EPOSS je však možné pozorovat snižování nasákavosti systému rozpouštědlem (viz Obr. 15). Tento fakt je pravděpodobně způsoben zvyšující se síťovou hustotou systému, jelikož osmifunkční EPOSS funguje jako síťovací centrum.



Obrázek 14: Změna nasákavosti rozpouštědlem s rostoucím množstvím APOSS. Směrodatná odchylka jednotlivých měření nepřekročila 5 hmotn. %.



Obrázek 15: Změna nasákavosti rozpouštědlem s rostoucím množstvím EPOSS. Směrodatná odchylka jednotlivých měření nepřekročila 5 hmotn. %.

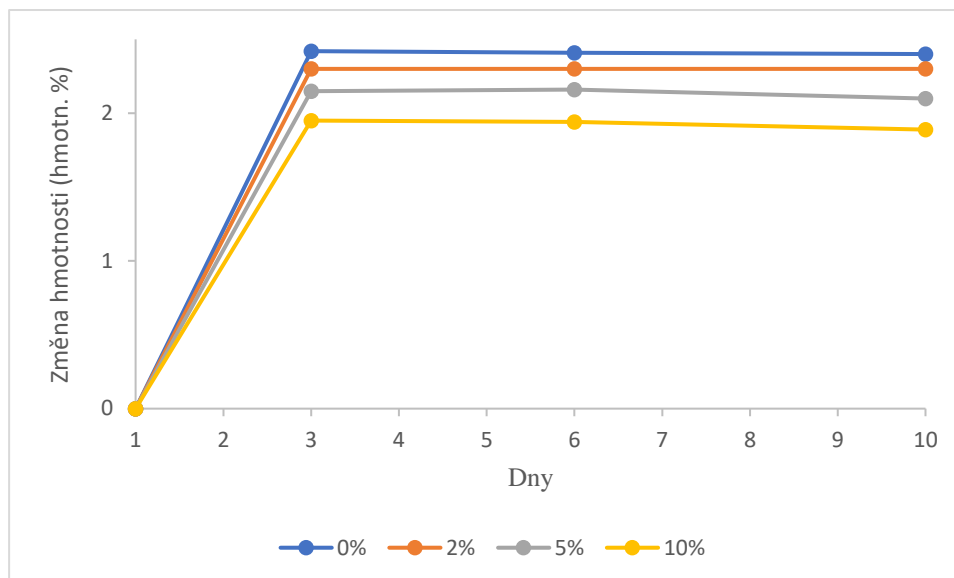
Dále bylo předpokládáno, že z důvodů špatné zabudovatelnosti APOSS do systému bude s jeho rostoucí koncentrací růst i množství rozpustného solu. Výsledky však ukázaly, že vzorky mají minimální rozdíly v obsahu solu (viz Tab. 4). V případě APOSS však byla dokázána přítomnost nezreagovaných skupin pomocí infračervené spektroskopie, a proto bylo usouzeno, že velké molekuly nezabudovaných APOSS nanostruktur nebylo možné vymýt rozpouštědlem ze zapletené fyzikální sítě.

Tabulka 4: Obsah solu v jednotlivých vzorcích.

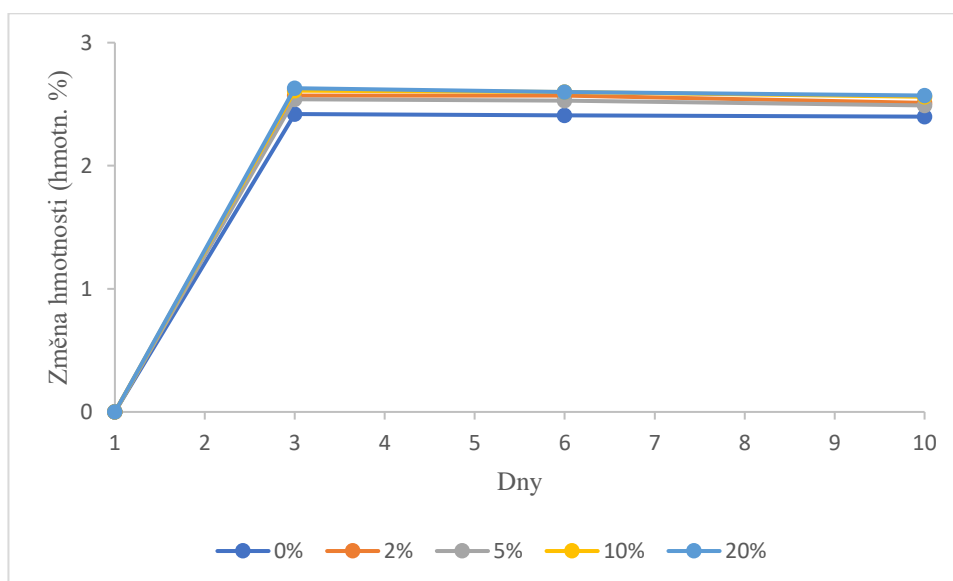
Označení	Teoretický obsah POSS (hmotn. %)	Obsah solu (%)
Ref	0	1,55
A-2	2	1,61
A-5	5	2,09
A-10	10	1,67
E-2	2	1,54
E-5	5	1,96
E-10	10	1,96
E-20	20	2,07

#### 4.1.4. Zkouška nasákavosti vodou

Z výsledných dat vyplývá, že již po prvních 3 dnech došlo k ustálení hmotnosti, a tedy k absorbování maximálního množství vody. Při použití APOSS (Obr. 16) nasákavost klesá s jeho rostoucí koncentrací, avšak při použití EPOSS (Obr. 17) se nasákavost nemění oproti čistému referenčnímu epoxidu.



Obrázek 16: Graf změny nasákavosti vodou s rostoucí koncentrací APOSS. Směrodatná odchylka jednotlivých měření nepřekročila 0,7 hmotn. %.



Obrázek 17: Graf změny nasákavosti vodou s rostoucí koncentrací EPOSS. Směrodatná odchylka jednotlivých měření nepřekročila 0,5 hmotn. %.

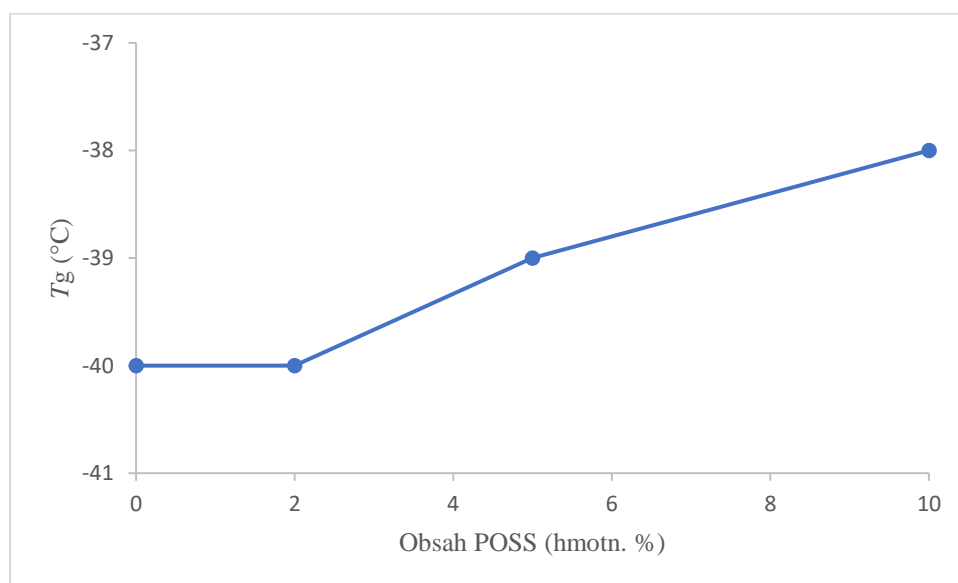
Vakuově vysušené vzorky byly zváženy. Z Tab. 5 lze vidět, že došlo k minimálnímu poklesu hmotnosti a pokles byl pravděpodobně způsoben vlhkostí přítomnou ve vzorcích při prvním vážení. Vzorky tedy neobsahují vodou rozpustný sol. U EPOSS však s jeho rostoucí koncentrací došlo k zvětšení úbytku, který byl nejspíš způsoben vlhkostí, která se ze složitější polymerní sítě dostala až při vakuovém sušení.

Tabulka 5: Úbytek hmotnosti vzorků po vakuovém sušení. Směrodatná odchylka nepřekročila 0,01 hmotn. %.

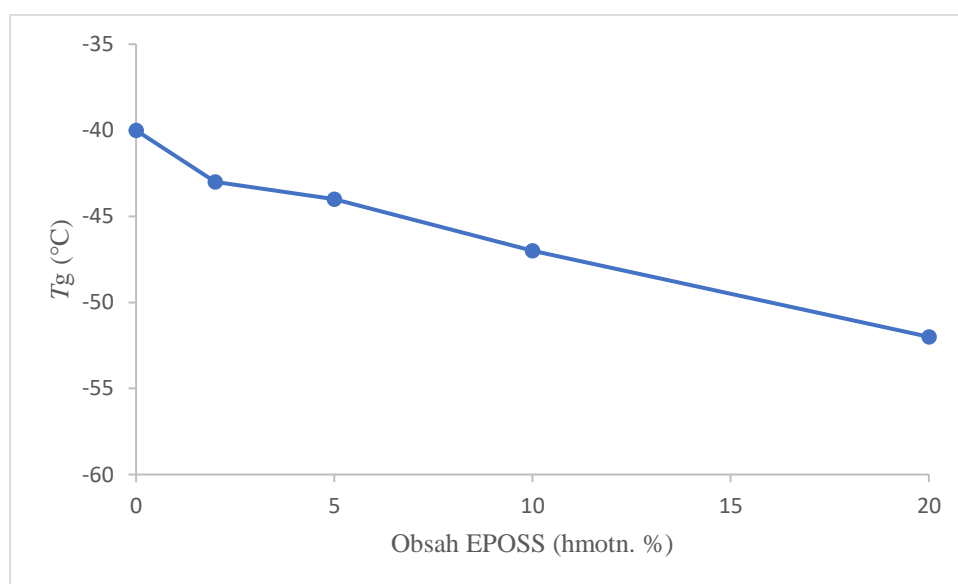
Označení	Teoretický obsah POSS (hmotn. %)	Úbytek hmotnosti (hmotn. %)
Ref	0	0,80
A-2	2	0,71
A-5	5	0,72
A-10	10	0,80
E-2	2	0,68
E-5	5	0,80
E-10	10	0,83
E-20	20	1,30

#### 4.1.5. Diferenční skenovací kalorimetrie

V teplotním rozsahu, ve kterém byl prováděn test (tj. -90 až 200 °C), nedošlo ve vzorcích k žádným změnám v podobě dotvrzování, a proto bylo usouzeno, že došlo k úplnému vytvrzení. Získané hodnoty  $T_g$  jsou zaznamenány v následujících grafech. U systémů obsahujících APOSS (Obr. 18) došlo k mírnému vzrůstu. V případě EPOSS (Obr. 19) je možné pozorovat výrazný pokles  $T_g$  s jeho rostoucí koncentrací.



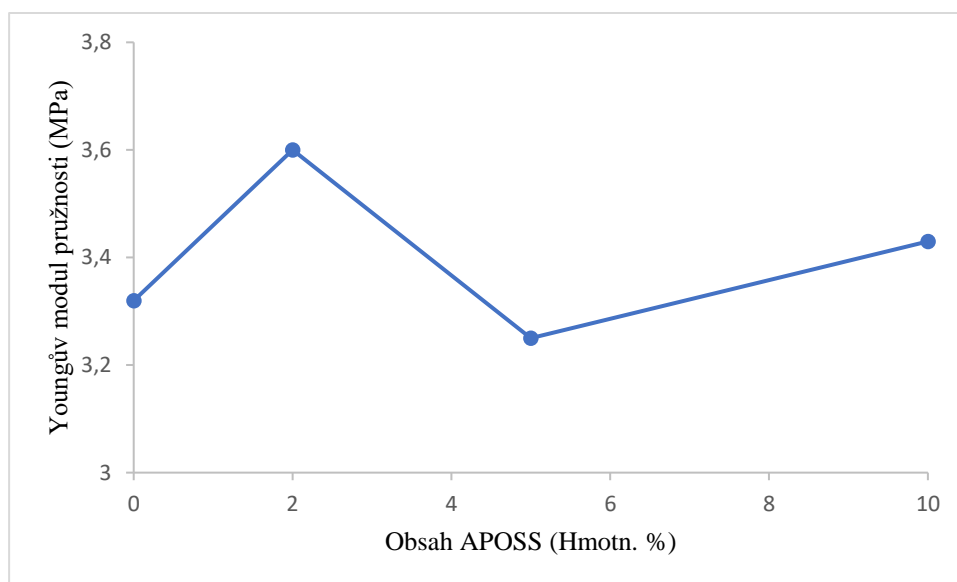
Obrázek 18: Změna teploty skelného přechodu s rostoucím množstvím APOSS.



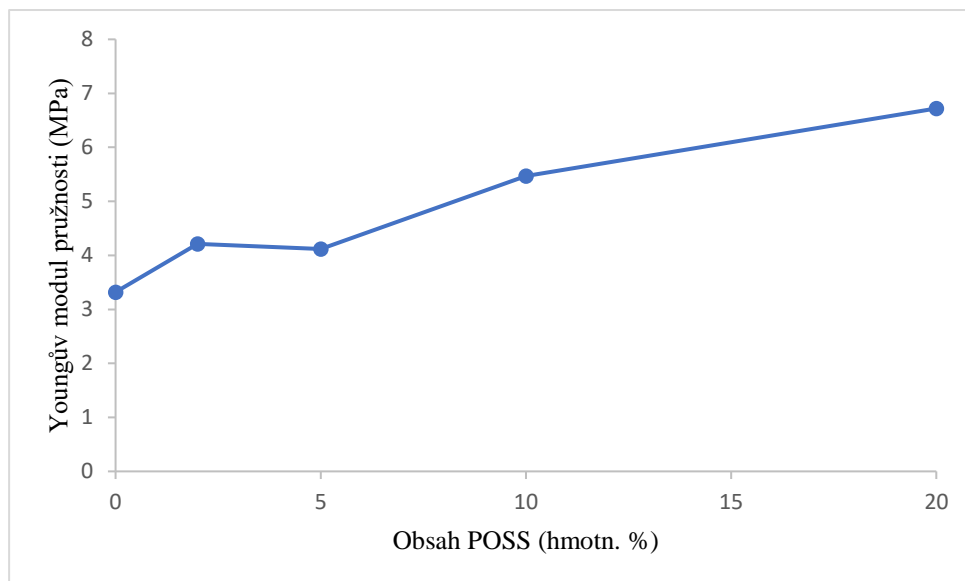
Obrázek 19: Změna teploty skelného přechodu s rostoucím množstvím EPOSS.

#### 4.1.6. Mechanické vlastnosti

Dalším z požadavků a předpokladů bylo zlepšení mechanických vlastností epoxidu. Výsledky tahové zkoušky pro APOSS (viz Obr. 20) byly pravděpodobně ovlivněny špatnou mísitelností s epoxidem, a tudíž nemají jasný trend. U EPOSS, který by měl vytvořit hustou polymerní síť, bylo předpokládáno výrazné zvětšení modulu pružnosti v tahu a snížení protažení v kaučukovité oblasti. Ze změřených výsledků vyplývá, že tato teorie byla správná. Přestože však došlo k nárůstu modulu pružnosti v tahu, tak bylo očekáváno vyšší zvýšení (viz Obr. 21).



Obrázek 20: Změna modulu pružnosti s rostoucí koncentrací APOSS. Směrodatná odchylka měření nepřekročila 0,35 MPa.

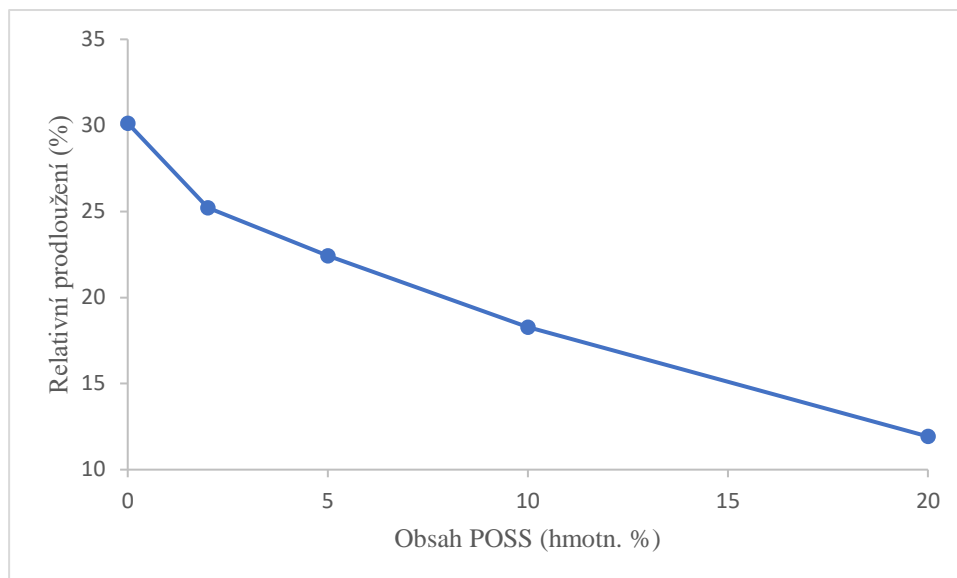


Obrázek 21: Změna modulu pružnosti s rostoucí koncentrací EPOSS. Směrodatná odchylka měření nepřekročila 0,45 MPa.

U relativního prodloužení při přetržení byly získány výsledky korespondující s ostatními hodnotami. Při použití APOSS (Obr. 22) opět nebyl vidět jasný trend a hodnoty kolísaly. V případě EPOSS (Obr. 23) můžeme vidět snížení relativního prodloužení při přetržení v důsledku zvyšující se síťové hustoty.

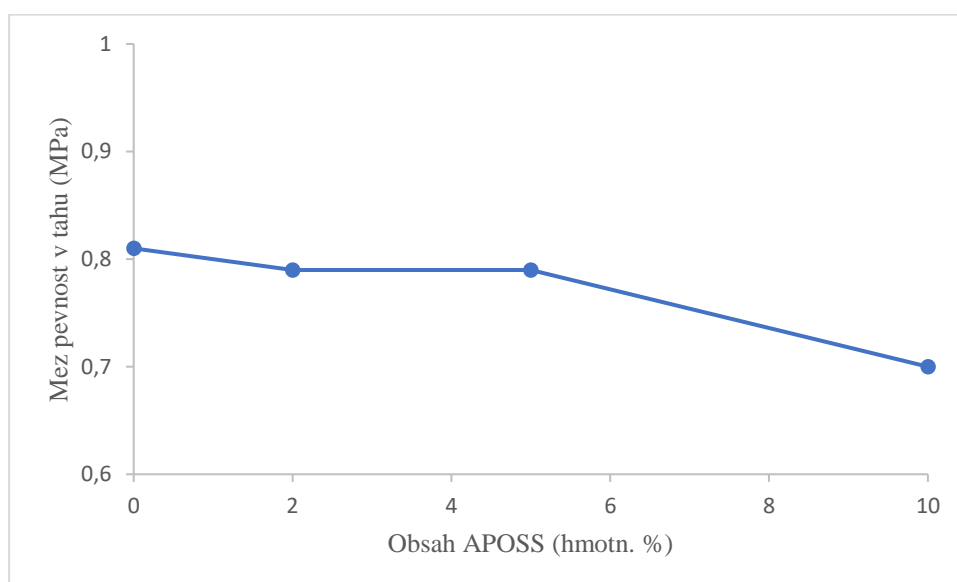


Obrázek 22: Změna relativního prodloužení s rostoucím obsahem APOSS. Směrodatná odchylka měření nepřekročila 3 %.

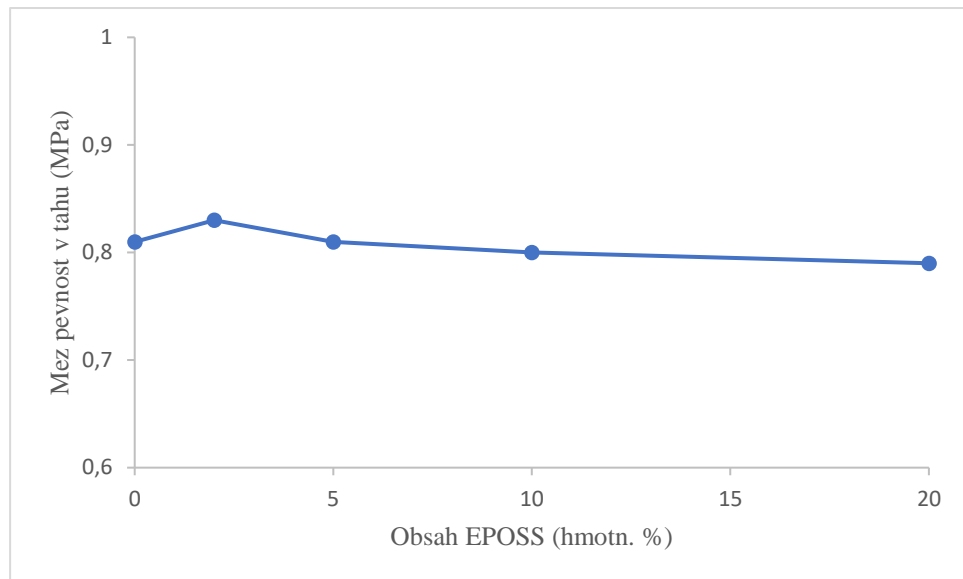


Obrázek 23: Změna relativního prodloužení s rostoucím obsahem EPOSS. Směrodatná odchylka měření nepřekročila 3 %

Poslední hodnoty, na které bylo měření zaměřeno, byly pevnosti v tahu. Zde můžeme pozorovat, že s rostoucím obsahem APOSS (Obr. 24) mírně klesala mez pevnosti v tahu. Mírný pokles hodnot byl pravděpodobně způsoben opět nezreagovanými funkčními skupinami. U EPOSS (Obr. 25) byly hodnoty meze pevnosti v tahu s rostoucí koncentrací stabilní.



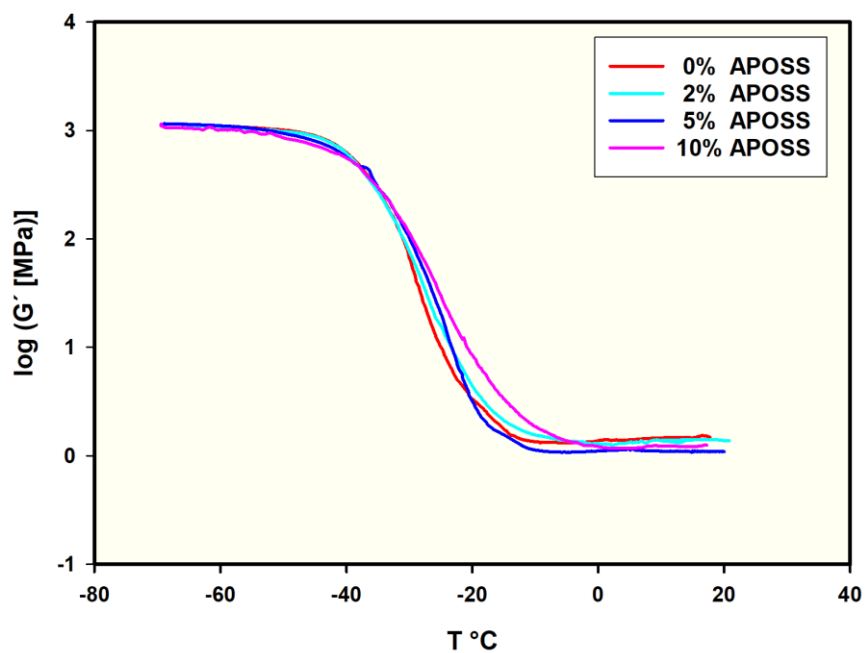
Obrázek 24: Změna pevnosti v tahu s rostoucím obsahem APOSS. Směrodatná odchylka měření nepřekročila 0,09 MPa.



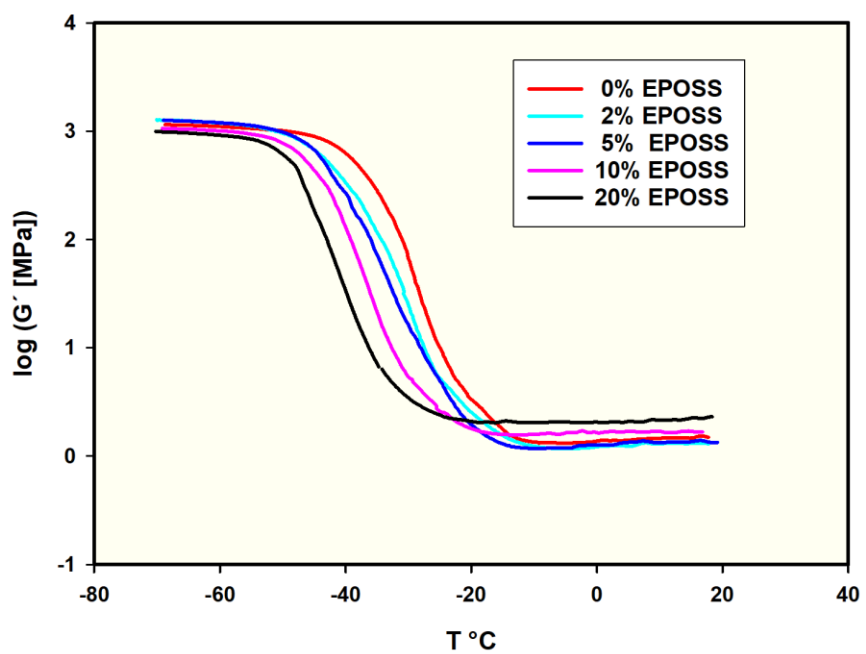
Obrázek 25: Změna pevnosti v tahu s rostoucím obsahem EPOSS. Směrodatná odchylka měření nepřekročila 0,1 MPa.

#### 4.1.7. Dynamická mechanická analýza

Měření byla ztížena faktem, že materiál vzorků měl tvarohovitý charakter a při změnách teplot docházelo k častému roztrhání tělísek v čelistech přístroje. A proto z výsledků musely být nějaké hodnoty odstraněny a křivky upraveny. U APOSS (Obr. 26), stejně jako v případě tahové zkoušky, jsou data ovlivněna pravděpodobně špatnou mísitelností, a tedy přítomností volných funkčních skupin. S přidávkem APOSS se výsledky oproti čistému epoxidu víceméně nemění. U EPOSS (Obr. 27) ve skelném stavu reálná složka modulu pružnosti ve smyku ( $G'$ ) klesala s jeho rostoucí koncentrací, což může být způsobeno oddalováním řetězců polymeru objemnými POSS strukturami. V kaučukovitém stavu však  $G'$  obecně rostl s rostoucí koncentrací POSS. U nižších koncentrací se však teplotní průběh  $G'$  v kaučukovité oblasti výrazně nelišil od čistého referenčního epoxidu.



Obrázek 26: Výsledky DMA analýzy pro APOSS.



Obrázek 27: Výsledky DMA analýzy pro EPOSS.

Dále byly výsledky z DMA analýzy použity stanovení  $T_g$  a porovnání těchto hodnot s hodnotami získanými pomocí DSC analýzy. Obecně pro oba typy POSS bylo zaznamenáno, že hodnoty se výrazně nelišily, i když v případě DMA měření byly hodnoty částečně nižší, jak může být vidět z Tab. 6.

Tabulka 6: Porovnání hodnot  $T_g$  získaných pomocí DMA a DSC.

Označení	Hmotn. % POSS	$T_{g \text{ DMA}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{g \text{ DSC}} (^{\circ}\text{C})$
Ref	0	-35,6	-40
A-2	2	-36,1	-40
A-5	5	-35,2	-39
A-10	10	-33,7	-38
E-2	2	-38,3	-43
E-5	5	-42,5	-44
E-10	10	-44,3	-47
E-20	20	-47,5	-52

## 5. Závěr

Bylo připraveno 9 typů nanokompozitních epoxidových reaktoplastů složených z epoxidové matrice na bázi CHS-EPOXY 520 a Jeffamine D-2000 a 2 typů nanostrukturního POSS, a to glycidyl POSS a aminopropylisooktyl POSS. První typ nanokompozitu obsahoval čistý epoxid, zbylé nanokompozity obsahovaly 2, 5, 10 a 20 hmotn. % POSS. V případě aminopropylisooktyl POSS došlo ke špatnému mísení s epoxidem a do vzorků obsahujících 10 a 20 hmotn. % nebyl všechen POSS zabudován. Z toho důvodu byly vzorky obsahující 20 hmotn. % vyřazeny z následujících měření.

Nejprve bylo pomocí infračervené spektroskopie dokázáno, že u nanokompozitů obsahujících 10 a 20 hmotn. % APOSS došlo k jeho vyloučení z epoxidové matrice. Dále bylo prokázáno, že v nanokompozitech obsahujících APOSS byly přítomny nezreagované epoxy a amino skupiny.

U všech nanokompozitů byla změřena nasákavost vodou a bobtnavost v THF, byla provedena DMA, DSC a TGA analýza a provedena tahová zkouška. V případě nasákavosti vodou vyšly lepší výsledky pro nanokompozity s APOSS, jehož nasákavost klesla až na 1,9 hmotn. % přičemž u čistého epoxidu byla stanovena na 2,4 hmotn. %. Nanokompozity s EPOSS se v testu nasákavosti dosahovaly obdobných hodnot jako čistý epoxidový reaktoplast. Pomocí testu bobtnavosti THF bylo ověřeno, že EPOSS způsoboval vyšší síťovou hustotu nanokompozitů, jelikož bobtnavost nanokompozitů klesala s obsahem EPOSS. U APOSS se bobtnavost nezměnila, což zároveň značilo, že APOSS nezvyšoval síťovou hustotu nanokompozitu. Všechny vzorky podle měření obsahovaly stejné množství extrahovaného solu, ale u nanokompozitů s APOSS nedošlo k vymytí vyššího podílu solu pravděpodobně kvůli fyzikálnímu zachycení solu v epoxidové polymerní síti.

Pomocí DSC analýzy byly získány hodnoty  $T_g$  pro všechny vzorky. S rostoucí koncentrací EPOSS došlo k poklesu  $T_g$ , naopak u nanokompozitů s APOSS byl pozorován s rostoucím obsahem APOSS mírný nárůst  $T_g$ . TGA analýza byla použita pro zjištění skutečného obsahu POSS v nanokompozitu. U vzorků s EPOSS bylo změřeno vyšší množství POSS, než je teoretické, ale hodnota byla zatížena chybou z důvodu předpokladu rozkladu POSS na pouze  $\text{SiO}_2$ . U vzorků s APOSS však data neodpovídaly realitě z důvodu nižší tepelné stability APOSS a také nemísitelnosti s epoxidovým systémem. Tento fakt se projevil nejasností

dat i při DMA analýze a tahové zkoušce. Nanokompozity s EPOSS při tahové zkoušce vykazovaly zvýšení Youngova modulu pružnosti. DMA analýza tato data v kaučukovité oblasti potvrdila, avšak ve sklené oblasti došlo k poklesu reálná složka modulu pružnosti ve smyku.

## 6. Použitá literatura

1. SCOTT, Donald W. Thermal Rearrangement of Branched-Chain Methylpolysiloxanes. *American Chemical Society*. 1946, 68 (3), 356-358.
2. HE, Chaobin. LI, Zibiao. SHI, Huihui a YANG, Jing. Silicon Containing Hybrid Copolymers. Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) and Copolymers: Methods and Advances. *Silicon Containing Hybrid Copolymers*. Singapore: Wiley-VCH, 2020, s. 63-91. ISBN: 978-3-527-34664-6
3. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. *Phantom Plastics* [online]. USA: Phantom Plastics. ©2020. Last Revised: 2020 [cit. 19. 6. 2024]. Dostupné z: <https://phantomplastics.com/functional-fillers/polyhedral-oligomeric-silsesquioxanes/>
4. What is POSS. *Hybrid Plastics* [online]. Hattiesburg: Hybrid Plastics inc. ©2020. Last revised: 2023 [cit. 19. 6. 2024]. Dostupné z: <https://www.hybridplastics.com/company/>
5. YU, Qiangliang. WANG, Xingwei. ZHANG, Chaoyang. DONG, Riu. YANG, ZhaozhaO. CHEN, Guoqing. CAI, Meirong. ZHUO, Feng. LIU, Weimin. POSS-based ionic liquid lubricants with excellent resistance to atomic oxygen irradiation. *Tribology International*. 2022, 175.
6. ZHANG, Yao. XU, Hu. WANG, Hao. WU, Rui. JIN, Biqiang a WU, Jinrong. Atomic Oxygen Resistance Vitrimers with High Strength, Recyclability, and Thermal Stability. *ACS Applied Polymer Materials*. 2022, 4 (7), 5152–5160
7. Prileschajew, N. (1909). Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels organischer Superoxyde. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 42(4), 4811-4815.
8. FINK, Johannes Karl. Epoxy Resins. *Reactive Polymers Fundamentals and Applications – A Concise Guide to Industrial Polymers* [online]. Oxford: Elsevier, 2013, s. 95-153. 2nd ed. ISBN 978-1-4557-3149-7, dostupné z: <https://app.knovel.com/kn>
9. LIDARŤÍK, Miloslav. *Epoxidové Pryskyřice*. 3rd ed. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, n. p., 1983, 729 s. ISBN 04-622-83
10. POCIUS, Alphonsus V. Epoxy Resins. *Adhesion and Adhesives Technology – An Introduction* [online]. Munich: Hanser, 2021, s. 230-238. 4th ed. ISBN 978-1-56990-855-6, dostupné z: <https://app.knovel.com/kn>

11. GÜNDÜZ, Gündör. Epoxy Resins. *Chemistry, Materials, and Properties of Surface Coatings - Traditional and Evolving Technologies* [online]. Lancaster: DEStech, 2015, s. 163-187. ISBN 978-1-60595-066-2, dostupné z: <https://app.knovel.com/kn>
12. FINK, Johannes. Gas Hydrate Control. *Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids* [online]. Oxford: Elsevier, 2021, s. 576-577. 3rd ed. ISBN 978-0-323-85438-2, dostupné z: <https://app.knovel.com/kn>
13. Polyetheramines. *Huntsman* [online]. The Woodlands: Huntsman Corporation. ©2001. Last revised: 2024 [cit. 19. 6. 2024]. Dostupné z: <https://www.huntsman.com/products/detail/354/polyetheramines>
14. LICARI, James J. a SWANSON, Dale W. Epoxies. *Adhesives Technology for Electronic Applications - Materials, Processing, Reliability* [online]. Oxford: Elsevier, 2011, s. 77-88. 2nd ed. ISBN 978-1-4377-7889-2, dostupné z: <https://app.knovel.com/kn>
15. GILBERT, Marianne. Epoxy Resins. *Brydson's Plastics Materials* [online]. Oxford: Elsevier, 2017, s. 773-797. 8th ed. ISBN 978-0-323-35824-8, dostupné z: <https://app.knovel.com/kn>
16. Maurice, J. Marks a HA, Q. Pham. Epoxy Resins. In: Wiley-VCH. *Ullmann's Polymers and Plastics – Products and Processes* [online]. Hamburg: John Wiley and Sons, 2016, s. 1644-1732. Vol. 1. ISBN 978-3-527-33823-8, dostupné z: <https://app.knovel.com/kn>
17. BURDICK, Donald L. a LEFFLER, William L. Epoxy Resins And Polycarbonates. *Petrochemicals in Nontechnical Language* [online]. Tulsa: PennWell, 2010, s. 323-326. 4th ed. ISBN 978-1-59370-216-8, dostupné z: <https://app.knovel.com/kn>
18. SHEPELEV, Olga. KENIG, Sam a DODIUK, Hanna. Nanotechnology Based Thermoset. In: GOODMAN, Sidney H. *Handbook of Thermoset Plastics* [online]. Oxford: Elsevier, 2014, s. 637-646. 3rd ed. ISBN 978-1-4557-3107-7, dostupné z: <https://app.knovel.com/kn>
19. HOSSEIN, Yahyaei a MOHSEN, Mohseni. Composites and Nanocomposites of PU Polymers Filled With POSS Fillers. In: SABU, Thomas. JANUSZ Datta. HAPUNIUK, Józef T a RAGHUNADHAN, Arunima. *Polyurethane Polymers - Composites and Nanocomposites* [online]. Oxford: Elsevier, 2017, s. 221-248, ISBN 978-0-12-804065-2, dostupné z: : <https://app.knovel.com/kn>
20. XU, Riwei. WANG, Lei a YU, Dingsheng. Polybenzoxazine-POSS Nanocomposite. In: ISHIDA, Hatsuo a AGAG, Tarek. *Handbook of Benzoxazine Resins* [online]. Oxford:

- Elsevier, 2011, s. 517-540, ISBN 978-0-444-53790-4, dostupné z: <https://app.knovel.com/kn>
21. PINESS, Jesica a WIGGINS, Jeffrey S. Effects of POSS Addition on Bisphenol-E Cyanate Ester Network. In: American Institute of Aeronautics and Astronautics. *57th AIAA/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference* [online]. San Diego: AIAA, 2016, s. 1-15, ISBN 978-1-62410-392-6, dostupné z: <https://app.knovel.com/kn>
22. BOYLE, Maureen A. MARTIN, Cary J. a NEUNER, John D. Epoxy Resins. In: MIRACLE, Daniel B. a DONALDSON, Steven L. *ASM Handbook, Volume 21 – Composites* [online]. Ohio: ASM, 2001, s. 79-89, ISBN 978-0-87170-703-1, dostupné z: <https://app.knovel.com/kn>
23. WYPYCH, George. The PVC Formulations. *PVC Formulary* [online]. Toronto: ChemTec, 2020, s. 115-121, 3rd ed. ISBN 978-1-927885-63-5, dostupné z: <https://app.knovel.com/kn>
24. WYPYCH, George. Self-Healing in Different Products. *Self-Healing Materials - Principles and Technology* [online]. Toronto: ChemTec, 2022, s. 252-256, ISBN 978-1-77467-002-6, dostupné z: <https://app.knovel.com/kn>