

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DISERTAČNÍ PRÁCE

2025

Ing. Eliška Matušková

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Studium komplexů přechodných kovů využitelných jako katalyzátory
pro vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic

Ing. Eliška Matušková

Disertační práce

2025

UNIVERZITY OF PARDUBICE

FAKULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials

Study of transition metal complexes used as catalysts
for curing of unsaturated polyester resins

Ing. Eliška Matušková

Doctoral dissertation

2025

Prohlašuji:

Práci s názvem Studium komplexů přechodných kovů využitelných jako katalyzátory pro vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byla jsem seznámena 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 20. 5. 2025

.....

Ing. Eliška Matušková

Poděkování

Děkuji svému školiteli prof. Ing. Jaromíru Vinklárkovi, Dr., za vedení závěrečné práce, dále doc. Ing. Janu Honzíčkovi, Ph.D., za odborné vedení a cenné připomínky a také kolegům za pomoc v laboratoři. Velké díky patří také komunitě doktorských studentů, která se stala klíčovou oporou během mého doktorského studia. Největší vděk vyjadřuji své rodině a příteli za podporu při nástupu, v průběhu a zejména při finální etapě studia.

ANOTACE

Předmětem této disertační práce je studium katalytické aktivity komplexů přechodných kovů a jejich potenciál k využití jako urychlovačů pro vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic. V teoretické části jsou představeny jednotlivé typy procesů pro přípravu nenasyčených polyesterů v obecné rovině. Důraz je také kladen na výběr vstupních surovin, které ovlivňují vlastnosti a použití finálního polyesteru. Stěžejní část je věnována vytvrzovacímu procesu nenasyčených polyesterů vedoucí na nenasyčenou polyesterovou pryskyřici. Proveditelnost námi sledovaného procesu je možná za účasti iniciátoru a urychlovače, jejichž stručné představení zakončuje teoretickou část. Na základě výsledků provedených testů dochází k logickému zhodnocení zjištěných faktů, jejich rozvoji, potvrzení či vyvrácení. Stručná linie výzkumu začala ověřením katalytické aktivity jednotlivých komplexů prostřednictvím měření doby gelace, následně byla potvrzena a rozšířena o vytvrzovací charakteristiku. Testování v koncentrační řadě, zaměřené na tvrdost, tloušťku, barevnost, adhezi nátěru či chemickou odolnost poskytlo důležité poznatky o možných optimálních koncentracích. Vybrané koncentrace byly následně podrobeny termomechanické analýze na odlitých vzorcích. Různé typy těchto odlitých vzorků byly použity pro rozšíření portfolia charakteristických vlastností potřebných pro použití polyesterových pryskyřic, jako jsou tahové a ohybové vlastnosti. Dokonalost vytvrzení jednotlivých formulací byla hodnocena stanovením extrahovatelného podílu. Pro vybrané optimální koncentrace byly doplněny testy na skleněných panelech o fyzikálně-mechanické testy na panelech ocelových.

KLÍČOVÁ SLOVA

Katalytická aktivita komplexy přechodných kovů, vytvrzovací proces, nenasyčené polyesterové pryskyřice

TITLE

Study of transition metal complexes used as catalysts for curing of unsaturated polyester resins

ANNOTATION

The subject of this dissertation is the study of the siccative activity of transition metal complexes and their potential use as accelerators for curing of unsaturated polyester resins. The theoretical part presents the various types of processes for the preparation of unsaturated polyesters in general terms. Emphasis is also placed on the selection of raw materials that affect the properties and application of the final polyester. The main part is devoted to the curing process of unsaturated polyester, leading to unsaturated polyester resin. The studied process is feasible due to the involvement of an initiator and accelerator, brief introduction of which concludes the theoretical part. Based on the results of the tests, a logical evaluation of the findings, their development, confirmation, or refutation, takes place. The research line began with verifying the catalytic activity of individual complexes by measuring the gelation time, which was then confirmed and expanded with curing characteristics. Testing in a concentration series focused on hardness, thickness, color, coating adhesion, or chemical resistance provided important insights into possible optimal concentrations. The selected concentrations were then subjected to thermomechanical analysis on cast samples. Various types of these cast samples were used to expand the portfolio of characteristic properties necessary for the application of polyester resins, such as tensile and flexural properties. The perfection of the curing of individual formulations was assessed by determining the extractable fraction. For the selected optimal concentrations, physical-mechanical tests on steel panels were also supplemented.

KEYWORDS

catalytic activity, transition of metal salts, curing process, unsaturated polyester resins

OBSAH

ÚVOD	15
1 NENASYCENÉ POLYESTEROVÉ PRYSKYŘICE	17
1.1 Historie.....	17
1.2 Nenasycené polyestery	18
1.3 Syntéza nenasycených polyesterů.....	20
1.3.1 Jednostupňový proces polyesterifikace	20
1.3.2 Dvoustupňový proces polyesterifikace	21
1.3.3 Proces přípravy nenasyceného polyesteru	23
1.3.4 Vedlejší reakce.....	25
1.3.4.1 Kopolymerace kyslíkem	25
1.3.4.2 Adice diolů na dvojnou vazbu	25
1.3.4.3 Transesterifikace	26
1.3.4.4 Dehydratace glykolů	26
1.3.5 Rozpouštění nenasyceného polyesteru v reaktivním monomeru.....	27
1.3.5.1 Mísitelnost s reaktivním monomerem	28
1.4 Suroviny pro přípravu nenasycených polyesterů.....	29
1.4.1 Nenasycené dikarboxylové kyseliny	29
1.4.2 Nasyčené karboxylové kyseliny	30
1.4.3 Dioly	31
1.4.4 Reaktivní monomer.....	32
1.5 Vytvrzování nenasycených polyesterů	35
1.6 Vytvrzovací charakteristika	38
1.7 Iniciátory	41
1.8 Urychlovače	43
1.8.1 Kobalt.....	43

1.8.2	Železo.....	44
1.8.3	Vanad.....	45
1.8.4	Mangan.....	47
2	Experimentální část.....	49
1.1.	Použité chemikálie.....	49
2.1	Přístrojové vybavení a použité zařízení.....	52
2.2	Charakterizace Polyester 109.....	53
2.3	Příprava zkušebních formulací.....	54
1.1.1.	Příprava zkušebních vzorků na skleněné panely.....	54
2.3.1	Příprava zkušebních vzorků na ocelové panely.....	55
2.3.2	Příprava zkušebních vzorků ve formě odlitků.....	55
2.3.3	Stanovení doby gelace.....	57
2.3.4	Vytvrzovací charakteristika.....	58
2.3.5	REAL-Time NIR spektroskopie.....	60
2.3.6	Měření relativní tvrdosti nátěru.....	61
2.3.7	Suchá tloušťka.....	62
2.3.8	Barevnost.....	62
2.3.9	Stanovení adheze k podkladu.....	63
2.3.10	Test chemické odolnosti vůči ethylmethyketonu (MEK).....	65
2.3.11	Termomechanická analýza.....	66
2.3.12	Dynamická termomechanická analýza.....	66
2.3.13	Absorpce vody.....	68
2.3.14	Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy.....	69
2.3.15	Stanovení tahových vlastností.....	71
2.3.16	Stanovení ohybových vlastností.....	72
2.3.17	Stanovení vlastností materiálu v tlaku.....	73
2.3.18	Extrahovatelný podíl.....	74

2.3.19	Zkouška rychlé deformace.....	75
2.3.20	Zkouška hloubením podle Erichsena.....	75
2.3.21	Zkouška ohybem.....	76
3	Výsledky a diskuze.....	78
1.1.	Stanovení doby gelace	78
3.1	Vytvrzovací charakteristika	81
3.2	REAL-Time NIR spektroskopie	89
3.3	Výsledky měření relativní tvrdosti a barevnosti na skleněných panelech	97
3.4	Výsledky adheze k podkladu a testu chemické odolnosti.....	102
3.5	Termomechanická analýza	108
3.6	Dynamická termomechanická analýza (DMA)	110
3.7	Gravimetrické stanovení absorpce vody.....	113
3.8	Stanovení rázové houževnatosti dle Charpy.....	115
3.9	Modul pružnosti v tahu	117
3.10	Modul pružnosti v tlaku.....	122
3.11	Modul pružnosti ohybu.....	127
3.12	Výsledky stanovení extrahovatelného podílu	132
3.13	Výsledné hodnoty fyzikálně-mechanických vlastností zahrnující zkoušku: rychlé deformace, hloubení a ohybu.....	134
4	Závěr	137
5	Seznam použité LITERATURY	140
6	SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK.....	149
6.1	Seznam grafů	149
6.2	Seznam obrázků.....	150
6.3	Seznam rovnic.....	151
6.4	Seznam schémat.....	152
6.5	Seznam tabulek	153

6.6	Seznam vzorců.....	154
Přílohy		155

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

l – směr rázu

δ – ztrátový úhel [°]

ε – amplituda deformace [%]

ε_f – deformace ohybem

ε_{fi} – deformace ohybem při průhybu s_i

σ – amplituda napětí [MPa]

σ_1 – amplituda napětí při $\varepsilon_1 = 0,05$ % [MPa]

σ_{11} – napětí v ohybu měřené při průhybu s_1 [MPa]

σ_{12} – napětí v ohybu měřené při průhybu s_2 [MPa]

σ_2 – amplituda napětí při $\varepsilon_1 = 0,25$ % [MPa]

a* – barevná škála od zelené v záporných hodnotách po červenou v kladných

A – počáteční průřez zkušební tělesa [mm²]

Acac – acetylacetonát

ASTM – American Society for Testing and Materials

b – šířka [mm]

b* – barevná škála od modré v záporných hodnotách po žlutou v kladných

C – úplné přeražení

C_{Abs.} – absorpce vody

c_p – tepelná kapacita při konstantním tlaku

CAS – Chemical Abstracts Service

CIELAB – International Commission on Illumination L*a*b*

COVID -19 – coronavirus disease 2019

ČSN – česká technická norma

DEG – diethylenglykol

DMA – dynamická termomechanická analýza

E – komplexní modulus

E' – reálná složka

E'' – imaginární složka

E_f – modul pružnosti v ohybu

E_t – modul pružnosti v tahu
ECHA – Evropská chemická agentura
F – síla [N]
 f_e – faktor účinnosti iniciace
FT – ftalanhydrid
FU – kyselina fumarová
H – kloubové přeražení
 ΔH_r – reakční teplo při konstantním tlaku [J]
 H_{rel} – relativí tvrdost [%]
h – výška [mm]
HET – anhydrid kyseliny 3,4,5,6,7,7-hexachlor-bicyclo[2,2,1]-hept-5-en-2,3-dikarboxylové
Hm. % M_e – hmotnostní procenta kovů v urychlovači
I – koncentrace iniciátoru [mol/l]
ISO – International Organization for Standardization
 k_p, k_d, k_t – koeficienty rychlosti šíření rozkladu iniciátoru a ukončení
L – rozpětí [mm]
 L^* - světlost měřené tenké vrstvy
l – délka [mm]
M – koncentrace monomeru [mol/l]
m – celková hmotnost [g]
 m_{E0} – hmotnost vzorku před extrakcí [mg]
 m_{E1} – hmotnost vzorku po extrakci [g]
 m_1 – hmotnost testovaného tělíska [mg]
 m_2 – hmotnost testovaného tělíska po ponoření [mg]
 m_3 – hmotnost testovaného tělíska po ponoření a finálním vysušení [mg]
 m_p – hmotnost pojiva [g]
Me3TACN – 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyklononan
MA – kyselina maleinová
MEK – methylethylketon
MEKP – methylethylketonperoxid

MMA – methylmetakrylát
N – nepřeraženo
NIR – near infrared
Ot./min – otáčky za minutu
P – částečné přeražení
PG – propylenglykol
R – molární plynová konstanta [J/mol.K]
REACH – registrace, evaluace a autorizace chemických látek
s – průhyb [mm]
 s_i – jeden průhyb [mm]
SBS – styren-butadien-styren
STY – styren
T – teplota reakční směsi [°C]
T – absolutní teplota [K]
 T_0 – počáteční teplota [°C]
 T_{exp} – teplota experimentu [°C]
 T_g – teplota skelného přechodu [°C]
 T_{max} – maximální teplota reakce [°C]
 T_O – teplota okolí [°C]
 t_1 – doba útlumu kyvadla [s]
 t_2 – doba útlumu kyvadla pro standard [s]
 t_g – doba gelace [s]
 t_v – doba vytvrzování [s]
 $\tan \delta$ – ztrátový činitel
TMA – termomechanická analýza
 U' – parametr zahrnující přenos tepla a tepelnou kapacitu vzorku
UP – unsaturated polyester
UPR – unsaturated polyester resin
UV-vis – ultraviolet-visible

ÚVOD

Nenasycené polyesterové pryskyřice patří mezi hojně používané termosety zejména pro svoji nízkou cenu, dobrou zpracovatelnost a vlastnosti [1]. Konkrétně se jedná o roztoky lineárních nenasycených polyesterů v reaktivním monomeru, které jsou prostřednictvím vytvrzovacího procesu zesíteny [2]. K tomu, aby byl vytvrzovací proces zahájen, je nutná přítomnost volných, vysoce reaktivních radikálů. Z toho důvodu jsou do systému přidávány iniciátory, které svým rozpadem poskytují tyto volné radikály. Problémem je, že velmi málo takovýchto iniciátorů je schopných iniciovat reakci pouze za teploty okolí [3]. Jedním z možných řešení je přidavek tzv. urychlovače, což jsou velmi často komplexy přechodných kovů [4]. Při jejich použití je proces katalyzován, a tím redukován čas nutný pro vytvrzení polymerní směsi. Daný komplex se vždy skládá z kovového iontu, který se účastní katalytické reakce, zatímco aniontová část sloučeniny odpovídá za rozpustnost. Aby bylo dosaženo dostatečné účinnosti urychlovače, musí být daný komplex rozpustný v systému [5]. Z tohoto důvodu se používají katalyzátory s rozvětvenými karboxylovými kyselinami ve formě *např.* oktoátu, naftenátu [6]. Jednou z předních výhod urychlovačů je použití pouze malého množství o poměrně nízkých koncentracích. Mezi nejpoužívanější urychlovače dnešní doby stále patří urychlovače na bázi kobaltu. Dne 1. října 2021 byla Evropskou unií navržena omezení pro sloučeniny kobaltnatých solí v rámci REACH, jelikož byly klasifikovány jako karcinogeny třídy 1B [7–10].

Pro výrobce to znamená vyvrcholení stupňujícího se tlaku na nalezení vhodné alternativy k urychlovači na bázi kobaltu. Tyto regulace mohou mít v budoucnu dopad na trh s nenasycenými polyesterovými pryskyřicemi, který byl k roku 2023 oceněn na 10,3 miliardy amerických dolarů [11]. Lukrativnost nenasycených polyesterů je dána zejména širokou škálou aplikací. Přibližně 80 % tvoří kompozity vyztužené skelnými vlákny, tím je zaručeno zvýšení pevnosti a tuhosti. Zbylých 20 % jejich použití je ve formě čisté pryskyřice, popřípadě pryskyřice s plnivem, přičemž povlaky, jako jsou laky na nábytek a barvy tvoří asi 4 % z celkového množství [12]. Nenasycené polyesterové pryskyřice nacházejí své uplatnění v mnoha odvětvích, mezi ty nejvýznamnější můžeme řadit jejich použití ve stavebnictví, automobilovém průmyslu, letectví či při stavbě lodí [13,14].

Disertační práce je zaměřena na prokázání a monitorování katalytické aktivity komplexů přechodných kovů při vytvrzovacím procesu u nenasycených polyesterových pryskyřic. Aktivita vybraných kovových iontů je studována na komerčně dostupných a *in-house* syntetizovaných urychlovačích. Jako reference bude sloužit standardní urychlovač na bázi

kobaltu. Experimentální část popisuje postupný proces zjišťování velikosti katalytické aktivity těchto urychlovačů. Po ověření katalytické aktivity byly tyto závěry využity pro další testování, a to jak ve formě odlitků, tak i ve formě tenkovrstvých nátěrů, s následným vyhodnocením fyzikálních i fyzikálně chemických vlastností.

Diskutované výsledky jsou řazeny s logickou návazností jednotlivých testů, tak aby docíleno prozkoumání vlivu katalytické aktivity a její následné ověření v rámci doprovodných fyzikálních a fyzikálně-mechanických testů. Cílem bylo zjistit optimální koncentrace jednotlivých testovaných formulací s potenciálem využití v praxi.

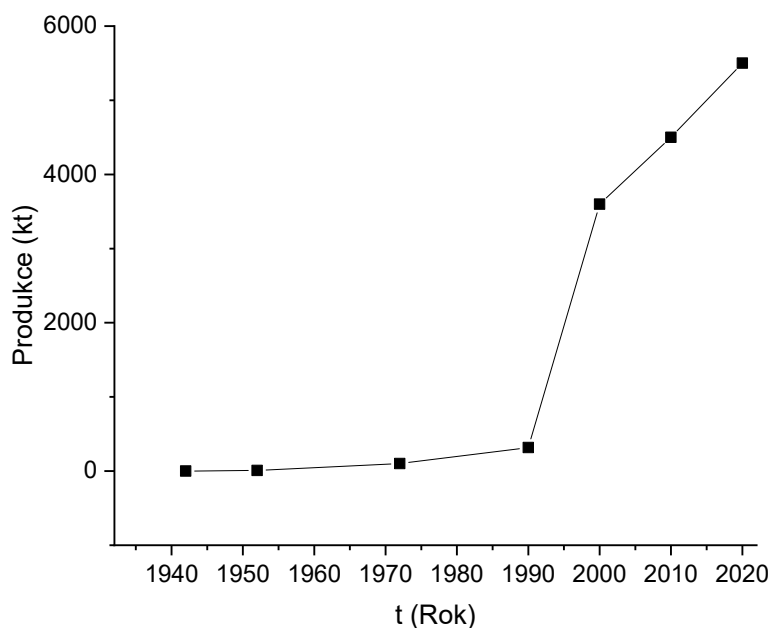
1 NENASYCENÉ POLYESTEROVÉ PRYSKYŘICE

1.1 Historie

Polyesterové pryskyřice jako takové zaujímají v historii své místo od roku 1846, kdy Berzelius popsal produkt reakce, mezi kyselinou vinnou a glycerolem, který byl ustanoven jako první polyester [15]. Oproti tomu je historie nenasyčených polyesterových pryskyřic relativně krátká. Roku 1933 si nechal Carleton Ellis, americký vynálezce a průkopník v oblasti organické chemie, patentovat nenasyčené polyestery [15–20]. V roce 1940 na svůj patent navázal návrhem na polymeraci kapalně nenasyčené polyesterové pryskyřice a monomeru styrenu za pomoci peroxidového katalyzátoru. To byl tedy začátek pro výrobu polyesterových licích pryskyřic a nízkotlakého laminování [15]. Přestože se Ellis zabýval zejména vývojem povrchových nátěrů, tak položil základy pro celou oblast kompozitních materiálů [16,21]. O rok později byla zavedena jejich komerční výroba a poměrně rychle nabyly velkého technického významu, k čemuž bezesporu přispěla druhá světová válka [15,17,19,22,23]. Po roce 1945 bylo jejich použití přeorientováno pro civilní účely. Ve spojení se skelnými vlákny získávaly na oblibě při výstavbě trupu lodí [15,24]. V následujících dvou dekadách se rozšířilo jejich použití, díky vytvořeným postupům a technologiím pro výrobu sklolaminátů a gelcoatů pro další odvětví, zejména pro automobilový průmysl či větrné turbíny. V devadesátých letech se oblasti použití rozšířily o stavebnictví, letecký průmysl, povrchové úpravy a obecně výrobu kompozitních materiálů [25,26].

Po roce 2000 se zvýšil zájem o recyklaci plastů a vývoj nových recyklovatelných a obnovitelných plastů obecně. Tímto směřením je zpomalen do té doby až exponenciální růst produkce nenasyčených polyesterových pryskyřic. Ani nenasyčeným polyesterovým pryskyřicím se nevyhnula změna vývoje trhu v důsledku pandemie COVID -19, kdy v roce 2020 došlo ke zpomalení růstu, navzdory tomu, že poptávka výrazně převyšovala nabídku. Zvýšení cen záviselo na rostoucí ceně surovin a až raketově rostoucí náklady na logistiku. Velkou roli také hrála dostupnost klíčových surovin, kdy zejména dostupnost kyseliny maleinové byla jedním z hlavních problémů amerických i evropských výrobců. Nejen v důsledku těchto vlivů se obdobný model vývoje trhu přesunul do roku 2021 [27]. V posledních měsících jsou predikce více optimistické s každoročním růstem trhu přibližně o 6,5 % [11,27].

Přehled rostoucí produkce nenasycených polyesterů od jejich objevení až po současnost zobrazuje **Graf 1** [12,20,23,24].



Graf 1: Růst produkce nenasycených polyesterových pryskyřic v čase

1.2 Nenasycené polyestery

Nenasycené polyestery jsou lineární polymerní látky patřící mezi reaktoplasty [22,26,28]. Na základě struktury můžeme rozdělit nenasycené polyestery do několika skupin: ortho a isopryskyřice, bisfenol A, chlorované a vinyl estery [21]. Přípravují se polykondenzační reakcí mezi nenasycenými dikarboxylovými kyselinami, nasycenými dikarboxylovými kyselinami a dioly. Nejčastěji se jedná o maleinanhydrid, ftalanhydrid a z diolů je to etylenglykol (**Schéma 1**) [29,30]. Při laboratorní teplotě to jsou bezbarvé až slabě nažloutlé viskózní kapaliny.

V případě nenasycených polyesterových pryskyřic, které jsou komerčně dostupné na trhu, se jedná o roztoky obsahující přibližně 50-70 % nenasyceného polyesteru v reaktivním rozpouštědle, nejčastěji styrenu [29,31–33]. Takto dostupný nenasycený polyester jako má ale omezenou dobu životnosti, jelikož postupem času vzrůstá jeho viskozita tzv. gelovatí a následně dochází k jeho úplnému ztuhnutí [3].

Důvodem je přítomnost dvojně vazby ve struktuře polyesteru viz **Schéma 1**, díky které může docházet k propojování řetězců polyesteru prostřednictvím reaktivního monomeru [34,35].

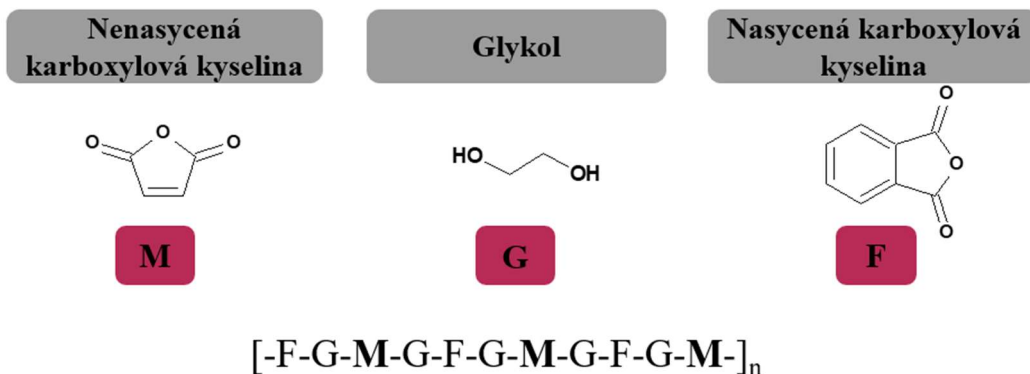


Schéma 1: Zjednodušené schéma struktury nenasyceného polyesteru

Tento proces je v případě nenasycených polyesterů nazýváme vytvrzení [36]. K tomu, aby došlo k rozpadu dvojně vazby je nutné do systému dodat energii [37]. Jedním ze způsobů, jak toho docílit, je účinkem teploty nebo UV zářením, popřípadě snížením aktivační energie přidáním urychlovače [3]. Výsledkem je trojrozměrná struktura sítě, kterou již nelze tavit či rozpouštět [24,38]. Na výslednou strukturu sítě má vliv i vhodně zvolený výběr výchozích látek pro přípravu nenasyceného polyesteru, reaktivního monomeru i podmínky a způsob vytvrzování [2].

1.3 Syntéza nenasycených polyesterů

Příprava nenasycených polyesterů se obecně skládá ze dvou hlavních kroků [3]. Prvním krokem je polyesterifikace nenasycených karboxylových kyselin s dioly, která může probíhat jednostupňovým, [39] nebo dvoustupňovým procesem [3,40]. Druhým krokem je rozpuštění připraveného nenasyceného polyesteru v reaktivním monomeru [3,38].

1.3.1 Jednostupňový proces polyesterifikace

Při jednostupňovém procesu jsou vpraveny všechny vstupní suroviny do reakční směsi v jednom kroku (**Schéma 2**) [39].

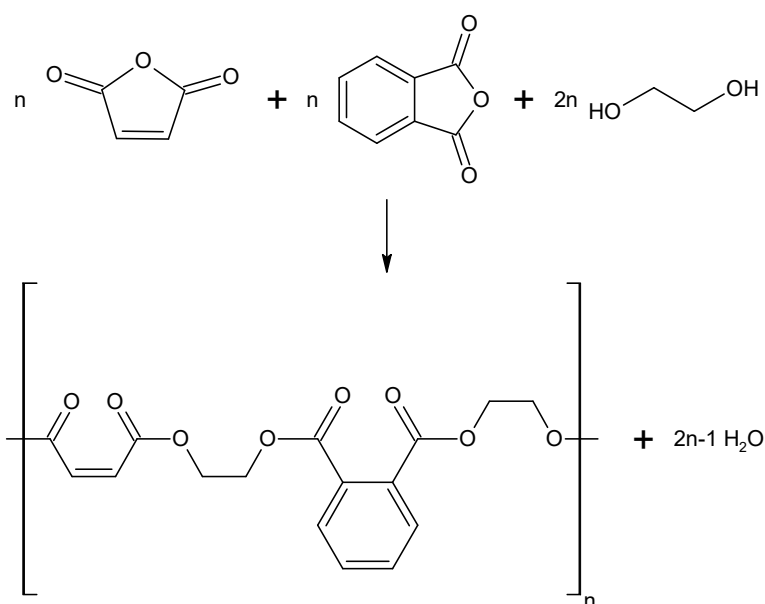


Schéma 2: Jednostupňový proces přípravy nenasyceného polyesteru

Výhodou procesu je jednodušší provedení, jelikož vyžaduje méně kroků. Všechny reaktanty jsou přidány najednou a probíhá esterifikace i polymerace současně. Z toho vyplývá, že proces bude také rychlejší. Tato varianta je vhodná pro výrobu polyesterů s nižším počtem funkčních skupin a také při použití reaktantů s vyšší reaktivitou. Naopak nevýhodou může být obtížná kontrola stupně polymerace, což může ovlivnit výsledné vlastnosti produktu.

1.3.2 Dvoustupňový proces polyesterifikace

Příprava nenasyceného polyesteru může probíhat také dvoustupňovým procesem, a to dvěma způsoby. Jedním z nich je reakce nasycené dikarboxylové kyseliny, zejména jejího anhydridu s dioly, kdy v prvním kroku dochází k otevření anhydridového kruhu nukleofilním atakem diolů za současného odštěpení vody (**Schéma 3**).

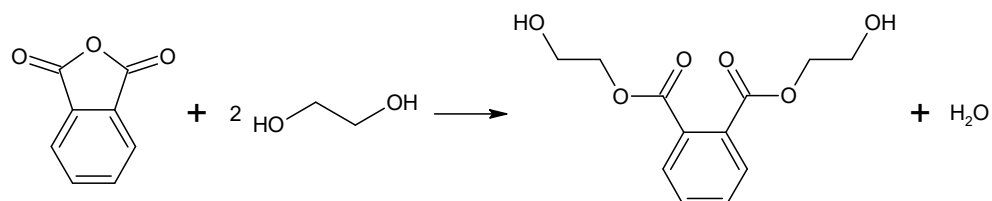


Schéma 3: Reakce nasycené kyseliny (anhydridu) s diolem

Tyto dioly jsou navázány na obě karboxylové skupiny. Z toho vyplývá, že při přidání nenasycené kyseliny v druhém kroku, se budou tyto nenasycené skupiny vyskytovat na koncích řetězce (**Schéma 4**).

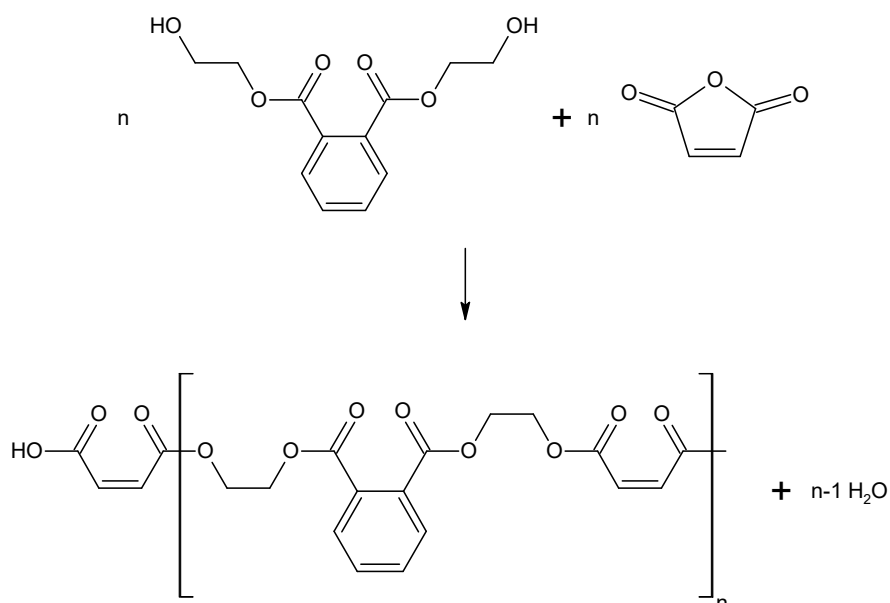


Schéma 4: Druhý krok dvoustupňového procesu; přidání nenasycené karboxylové kyseliny (anhydridu)

Tímto způsobem přípravy minimalizujeme sklon k vedlejším reakcím a dvojně vazby jsou zachovány pro vytvrzovací proces [3]. Použití nasycené kyseliny v prvním kroku esterifikace dvoustupňového procesu je výhodné v případě, že je potřeba zvýšit kompatibilitu mezi karboxylovými a hydroxylovými skupinami. Nasycená kyselina vytvoří estery s dioly,

které jsou méně kompatibilní s nenasycenými kyselinami nebo mají nižší reaktivitu. Jelikož má nasyčená kyselina odlišnou strukturu než nenasycená kyselina, může tato odlišnost vést na polymery s odlišnými mechanickými či tepelnými vlastnostmi.

Na rozdíl od předchozího způsobu přípravy se v prvním kroku dvoustupňového procesu uskutečňuje reakce s nenasycenou dikarboxylovou kyselinou a diolem (**Schéma 5**).

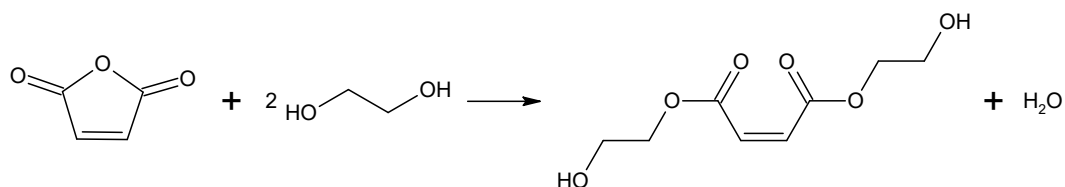


Schéma 5: *Reakce nenasycené karboxylové kyseliny (anhydridu) s diolem*

Mechanismus zůstává zachován, tudíž opět dochází k otevření anhydridového kruhu a navázání diolu. Tím je dvojná vazba ukotvena uprostřed řetězce. Přítomnost dvojných vazeb již v prvním kroku více inklinuje k vedlejším reakcím. Tím jsou dvojně vazby spotřebovávány [3]. Ve druhém stupni je přidávána nasyčená dikarboxylová kyselina, popřípadě opět její anhydrid (**Schéma 6**).

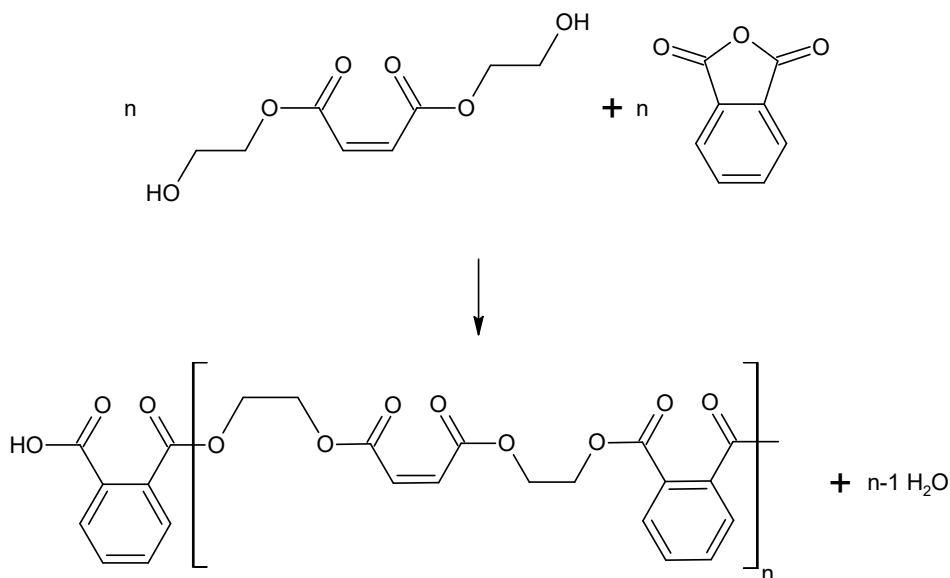


Schéma 6: *Druhý krok dvoustupňového procesu; přidání nasyčené karboxylové kyseliny (anhydridu)*

Výhodou dvoustupňového procesu s použitím nenasycené karboxylové kyseliny v prvním kroku je zvýšení reaktivity procesu. Nenasycené kyseliny mají obecně vyšší reaktivitu než nasyčené, což vede ke zvýšení rychlosti reakce, případně i k vyšší konverzi karboxylových

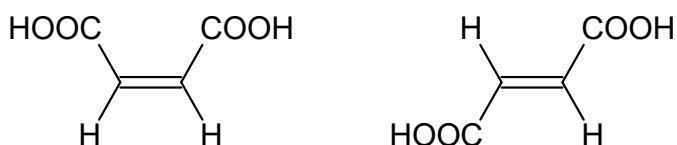
skupin na estery. Dvojn  vazby jsou sice spotřebovány v důsledky vedlejších reakcí, to ale může vést na polymery s vyšší tuhostí, pevností či odolností vůči teplotě. Použitím nenasyce  kyseliny lze modifikovat chemick  vlastnosti polymeru, kdy je nutné napřříklad zvyšit jeho adhezi k podkladu, stejně tak i jeho chemickou odolnost.

Obecně dvoustupňov  proces poskytuje lepší kontrolu nad stupněm esterifikace a následně i polymerace a tím lze vést v sledn  polymer k požadovaným vlastnostem. Více kroků a časov  náročnost mohou dělat tento proces nákladnější, neř je tomu u jednostupňového.

1.3.3 Proces přípravy nenasyce ho polyesteru

Nejčastější způsob přípravy nenasyce ho polyesteru je prováděn v tavenině, popřípadě azeotropickou destilací [3,38,41].

Polyesterifikace v tavenině je v praxi nejpouřivanější způsob přípravy nenasyce ho polyesteru. Karboxylov  kyselina spolu s diolem jsou zahřívány na teplotu, při které jsou oba reaktanty v kapaln m stavu. Následně je př d n katalyzátor. Provádí se při 180-220 °C [2,3], popřípadě ař do 230 °C [34,41,42] za inertní atmosféry. Podmínky, za kterých je polyesterifikace prováděna, nejsou n hodn . Teplotní rozsah je zvolen zejména z toho důvodu, ře při teplotě př bliřně 210 °C dochází k izomerizaci jedné z nejpouřivanějších nenasyce n ch dikarboxylových kyselin (kyselina maleinov ) za vzniku jejího *trans*-izomeru (kyselina fumarov ) viz **Schéma 7** [2,3].



Schéma 7: *Cis*-izomer (maleinov  kyselina), *trans*-izomer (fumarov  kyselina)

Při teplotě niřší, neř je 210 °C, se izomeruje niřší množství maleinátu na fumarát, Naopak při vyšší teplotě dochází k v razn m ztrátám z důvodu vedlejších reakcí [3]. Někter  zdroje ovšem uvádějí optimální teplotu při 180°C [43]; 190 °C [38] i 210 °C [39]. Rozd ln  doporučen  teploty pro izomerizaci pouze utvrzují důležitost jiř samotn  přípravy nenasyce ho polyesteru. Jedním z důvodů je fakt, ře tento *trans*-izomer je stabilnější a díky *trans* uspořádání příspívá ke zvyšen  reaktivitě vůči styrenu. Za standartních podmínek dochází k přesmyku př bliřně z 60 %, př čemř množství *cis-trans* izomerů závisí jak na teplotě, case, tak i na pouřit m diolu [2,44]. Dostatečně dlouh  doba působení teploty na *cis*-izomer

poskytuje vhodné podmínky pro zvýšení procentuálního zastoupení *trans*-izomeru. Značný vliv má i použití vhodného diolu, který se tak podílí na výsledném množství *trans*-izomeru [44,45]. To potvrzují i mnohé studie [39,45–47]. Při zkoumání vlivu použitého glykolu na izomerizaci bylo zjištěno, že *např.* při použití propylenglykolu je možné docílit až 95% izomerizaci na fumarát, viz **Tabulka 1** [21,45].

Tabulka 1: Vliv použitého diolu na přesmyk maleinové kyselina na fumarovou

Dioly	Fumarát %	Maleinát %
Ethylenglykol	55-70	30-45
Propylenglykol	90-95	5-10
1,3-butandiol	55-57	43-45
Diethylenglykol	30-35	65-70

Obecně platí, že s prodlužujícím se řetězcem lineárních glykolů je snížen stupeň izomerizace, jelikož rychlost polyesterifikace vzrůstá. Tento rozsah izomerizace lze sledovat infračervenou spektroskopií i nukleární magnetickou rezonancí [3,38]. Inertní atmosféra při polyesterifikaci nejenom, že zabraňuje přístupu kyslíku k reakci, ale například průchod dusíku reakční směsí podporuje odstraňování vody z reakce, a tím ji výrazně urychluje [41].

Azeotropní metoda se v praxi používá pouze pro nátěrové hmoty na bázi polyesterů. K reakční směsi je přidáváno extrakční činidlo, nejčastěji toluen [48]. Ten s vodou tvoří azeotrop. Během kondenzační fáze dochází k oddělení vody a toluenu od směsi. Toluenu se následně oddělí od vody a pomocí deflegmátoru je vrácen zpět k reakční směsi, přičemž na konci syntézy je ze směsi odstraněn. Tato metoda je vhodná pro syntézu menšího množství polyesteru [41]. Její výhodou je snazší kontrola nad teplotou a vyšší rychlost reakce.

Bez ohledu na způsob přípravy je polyesterifikace vedena vždy do doby, než číslo kyselosti dosáhne hodnoty přibližně 50 [3,38,39]. Při syntéze totiž dochází k tomu, že kyselá centra zanikají. Následně lze tak porovnat výchozí a konečný stav čísla kyselosti a určit tím konverzi. Vedením reakce do čísla kyselosti okolo hodnoty 50 jsou získány polotuhé až tuhé polyestery s bodem měknutí do 100 °C [3]. Molekulové hmotnosti uváděné v literatuře se od sebe lehce liší. Jedním z důvodů je zvolená metoda pro stanovení. Platí, že nenasyčené polyestery při viskozimetrickém stanovení poskytují hodnoty dvakrát až třikrát větší, než je tomu při stanovení metodou koncových skupin [3]. Tím je naznačeno to, že ne všechny dvojné

vazby jsou využity pouze při hlavních reakcích, ale v systému dochází i k reakcím vedlejším [2,3]. Příklady uváděných molekulových hmotností: 1200 – 2000 viz zdroj [2]; 1500 – 3000 viz zdroj [3]; 2000 – 4000 viz zdroj [41].

1.3.4 Vedlejší reakce

Mezi nejčastěji uváděné vedlejší reakce, které mohou probíhat při přípravě nenasyčeného polyesteru, patří kopolymerace kyslíkem a adice glykolů na dvojnou vazbu polyesteru. Tyto vedlejší reakce lze minimalizovat jednak vhodně zvoleným způsobem přípravy, ale také snížením podílu nenasyčené a nasycené kyseliny v řetězci polyesteru [3].

1.3.4.1 Kopolymerace kyslíkem

Kopolymerace kyslíkem je jednou z vedlejších reakcí, která může zasahovat do procesu vytvrzení nenasyčeného polyesteru. V rámci procesu vytvrzení je nutné zabránit přístupu kyslíku ke dvojným vazbám, čemuž je zabráněno při použití inertní atmosféry (N₂, CO₂). Po přidání reaktivního činidla může za přítomnosti kyslíku docházet k reakci s radikály. Jelikož adice molekulárního kyslíku na radikály probíhá rychleji než adice na dvojnou vazbu, vznikají v této fázi styren-kyslíkové kopolymery (peroxidická vazba). Touto vedlejší reakcí viz **Schéma 8** tedy dochází ke spotřebování reaktivního ředidla potřebného pro následné vytvrzení polyesteru [2].

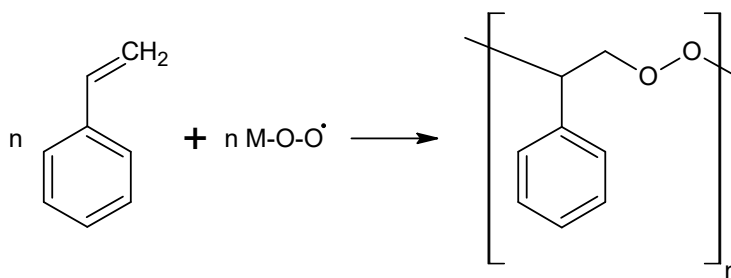


Schéma 8: Kopolymerace kyslíkem

1.3.4.2 Adice diolů na dvojnou vazbu

Nejvýznamnější z těchto vedlejších reakcí je adice glykolů na dvojnou vazbu, která vede k tvorbě dalších větví [2,3,21]. Při této reakci dochází k adici protonu na dvojnou vazbu fumarátu, tím dojde ke změně parciálního náboje a vzniklý elektrofil reaguje s nukleofilem v podobě glykolu. Tímto krokem dojde k adici glykolu na dvojnou vazbu fumarátu za odštěpení protonu, který opět atakuje dvojnou vazbu (**Schéma 9**).

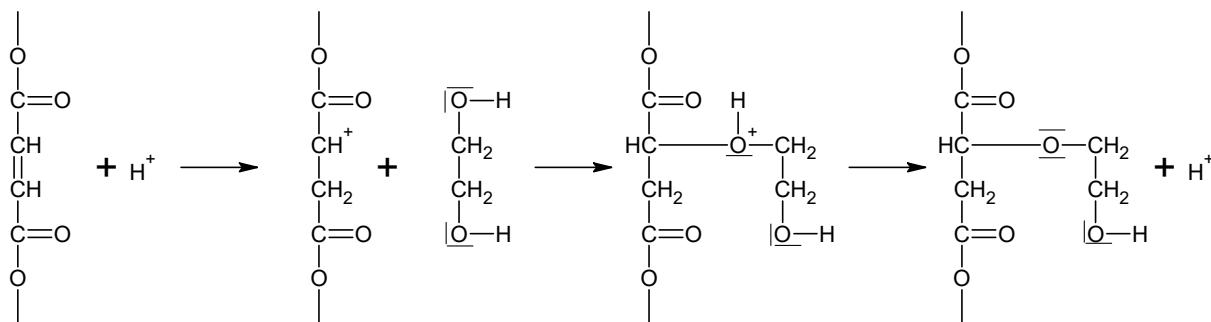


Schéma 9: Adice diolů na dvojnou vazbu polyesteru

1.3.4.3 Transesterifikace

Během polyesterifikace při vysokých teplotách se polymer neprodlužuje jen postupnou reakcí monomerů, ale i reakcí mezi jednotlivými makromolekulami, a to v případě, že zreagují konce polymerních řetězců s alkoholovou a kyselou skupinou. Vlivem tohoto jevu dojde ke statistickému zreagování jednotlivých oligomerů za vzniku přibližně stejně dlouhých polymerů [21] viz **Schéma 10**.

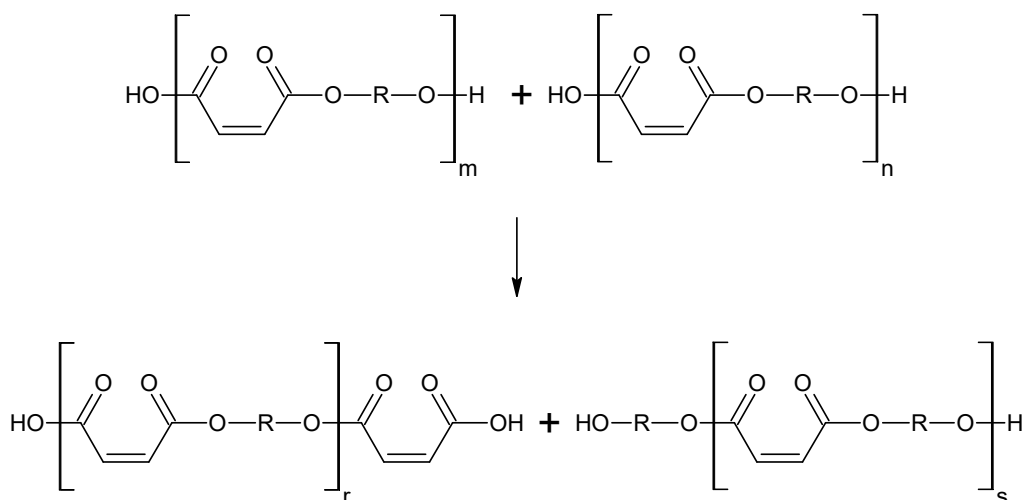


Schéma 10: Transesterifikace

1.3.4.4 Dehydratace glykolů

Při podmínkách polyesterifikace mohou 1,2-dioly podléhat dehydrataci vedoucí ke vzniku dialkylglykolů **Schéma 11**. Tyto produkty kondenzace se mohou následně účastnit vlastní polymerace a ovlivnit tak mechanické vlastnosti konečného polyesteru. Kromě toho mohou

také makromolekulární řetězce podléhat intramolekulární dehydrogenaci a tím se cyklizovat [21].

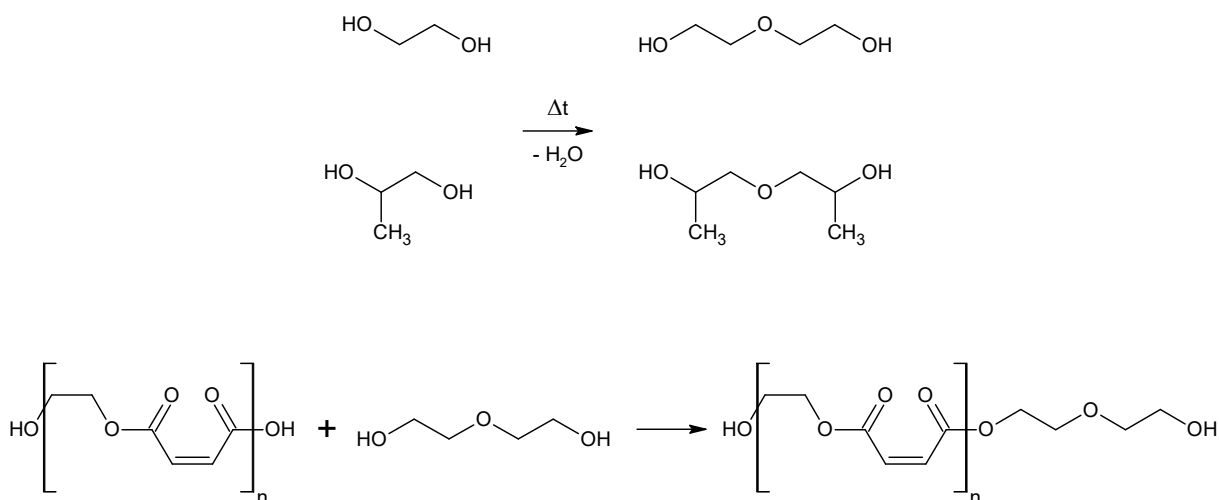


Schéma 11: Dehydratace glykolů

1.3.5 Rozpouštění nenasyceného polyesteru v reaktivním monomeru

Aby byl proces přípravy nenasycené polyesterové pryskyřice dokončen, je nutné syntetizovaný polyester ochladit na 80 – 90 °C [38]; 100°C [3,39]) a následně rozpustit v reaktivním monomeru. Optimální teplota, na kterou je nutné směs ochladit, se v dostupné literatuře sice liší, ale podstatou zůstává udržet směs na teplotě nižší, než je bod varu reaktivního monomeru [49]. Takovýto monomer musí disponovat nízkou těkavostí, dobrou mísitelností s nenasyceným polymerem, hygienickou nezávadností a nízkou cenou bez negativního ovlivnění výsledných vlastností pryskyřice. Tímto ředidlem je nejčastěji styren, i když mnohé výzkumy jej zkoušejí v systému nahradit. Důvodem je to, že jej Evropská chemická agentura (ECHA) klasifikovala jako potenciální karcinogen, jelikož je řazen do třídy 2B [50,51]. Právě emise styrenu jsou již dlouho diskutovaných tématem, které vedly k vyššímu tlaku na výzkum *styrene-free* nenasycených polyesterových pryskyřic. To není tak úplně jednoduché, prozatím tedy jeho výhody převyšují jeho zařazení jako potenciálního karcinogenu. Patří mezi ně nízká cena, dobrá kopolymerace s polyesterem a poměrně snadná rozpustnost. Naopak jeho nevýhodou je silný zápach a vysoká reaktivita, která může vést až k předběžné polymeraci systému [3,22,52]. Obsah styrenu v nenasyceném polyesteru musí být dostatečný k tomu, aby docházelo při síťování k reakci, v ideálním případě, všech dvojných vazeb nenasyceného polyesteru.

1.3.5.1 Mísitelnost s reaktivním monomerem

Při výrobě nenasyčených polyesterových pryskyřic je důležité zohlednit mísitelnost reaktivního monomeru s nenasyčeným polyesterem. V důsledku správné mísitelnosti dochází k homogennímu smísení a rozpouštění reaktivního ředidla v polyesteru. Mísitelnost lze zvýšit zmenšením polaritu polyesteru terminací jednosytným alkoholem [3]. Množství reaktivního monomeru přidávaného k nenasyčenému polyesteru se liší dle druhu polyesteru. Například styren je omezeně mísitelný v některých typech rozpouštědel, ale nejčastěji se používá směs s 30-50 hm. % styrenu. Reaktivní monomer je do směsi přidávám ve většině případů v nadbytku, jelikož část vytěká, a navíc během síťovacího procesu může reagovat s dalším reaktivním monomerem. Tím dojde k jeho homopolymeraci [2,3,53].

Rovnice 1 slouží k vyjádření hmotnostního poměru reaktivního monomeru k nenasyčené polyesterové pryskyřici [52].

$$w = \frac{m \text{ monomer}}{m \text{ UPR}} \times 100\%$$

Rovnice 1: Výpočet hmotnostního poměru reaktivního monomeru a nenasyčené polyesterové pryskyřice

Do rovnice je dosazena hmotnost přidávaného monomeru ($m \text{ monomer}$) a celková hmotnost nenasyčené polyesterové pryskyřice ($m \text{ UPR}$). Připravený nenasyčený polyester rozpouštěný v reaktivním ředidle je nutné ochladit na teplotu okolí, aby nedošlo k jeho předčasné polymeraci [38]. V případě nedostatečné mísitelnosti směsi ji můžeme za určitých podmínek zvýšit. V první řadě záleží na volbě vhodného reaktivního monomeru s podobnou polaritou a chemickou povahou, jako je nenasyčený polyester. Zvýšením teploty a prodloužením doby reakce lze docílit usnadnění reakce a rozpouštění, a tedy celkově mísitelnosti. Dále lze použít tzv. kompatibilizační látky, které mohou být reaktivní a nereaktivní. Reaktivní kompatibilizační látky obsahují funkční skupiny, které mohou reagovat s oběma složkami za vytvoření kovalentních vazeb, čímž umožní lepší adhezi a mísitelnost mezi těmito složkami. Takové látky mohou být aminy, epoxidy i anhydridy. V případě nereaktivních kompatibilizačních látek nejde o reakci přímou, ale o její ovlivnění, prostřednictvím například snížení povrchového napětí či zlepšení adheze. Pro tento účel se používají styren-butadienové kopolymery či silikony. Zvláštním případem jsou pak blokové kopolymery, které mají různou afinitu k reagujícím složkám. Vkládají se mezi ně a tím zvyšují jejich mísitelnost. Příkladem může být styren-butadien-styren kopolymer (SBS).

1.4 Suroviny pro přípravu nenasycených polyesterů

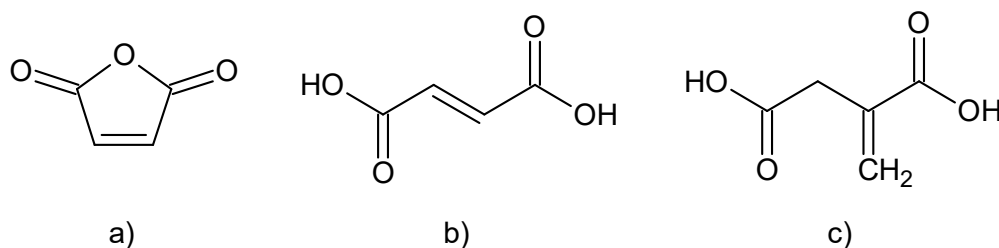
Mezi suroviny, které se podílejí na přípravě nenasyceného polyesteru, jsou řazeny nenasycené dikarboxylové kyseliny, nasycené dikarboxylové kyseliny, dioly a reaktivní monomer.

1.4.1 Nenasycené dikarboxylové kyseliny

Jako vstupní suroviny pro přípravu nenasyceného polyesteru se z nenasycených karboxylových kyselin téměř výhradně používá kyselina maleinová, potažmo její anhydrid a kyselina fumarová viz **Vzorec 1 a); b)**.

Kyselina maleinová je díky přítomnosti karboxylových skupin velmi reaktivní. Při zahřátí nad 100 °C se z ní za odštěpení vody stává anhydrid [54]. Ten se po rozpuštění ve vodě opět přeměňuje na kyselinu maleinovou, která je schopná izomerizace na fumarovou kyselinu. Nejčastěji však bývá používán maleinanhydrid, který při reakci s alkoholy přechází na kyselinu maleinovou a také náklady na jeho výrobu jsou podstatně nižší než u kyseliny maleinové nebo fumarové. Navíc se i lépe skladuje a je dostupný [3].

Kyselina fumarová se v praxi nepoužívá tolik, jako kyselina maleinová, a to z důvodu poměrně vysokého bodu tání (286 °C), který komplikuje polyesterifikaci, a vysokého obsahu vody ve struktuře [3]. Používá se pouze v případě, že izomerizace kyseliny maleinové na fumarovou není dostatečná a nebylo by možné tak docílit požadovaných vlastností polyesteru. Její použití při kondenzační fázi zlepšuje tepelnou stabilitu a mechanické vlastnosti výsledného produktu [41]. Výhodou kyseliny fumarové je, že při přípravě polyesteru netěká a je méně korozivní [3].

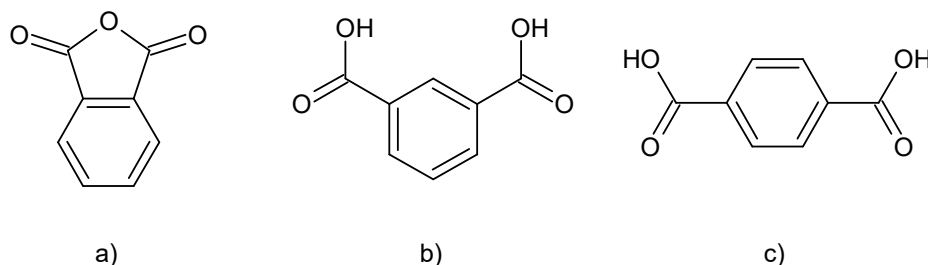


Vzorec 1: a) anhydrid kyseliny maleinové; b) kyselina fumarová; c) kyselina itakonová

V posledních letech roste na popularitě použití kyseliny itakonové viz **Vzorec 1 c)** [55]. Ve své struktuře obsahuje dvojně vazby uhlík-uhlík a dvě karboxylové skupiny. To ji dělá vhodným kandidátem pro nahrazení kyseliny maleinové nebo jejího anhydridu, jelikož strukturně jsou si velice podobné [56]. Kyselinu itakonovou lze získávat fermentací cukrů, při které mikroorganismy jako bakterie a kvasinky přeměňují cukry na itakonovou kyselinu [3,56]. Polyestery vyrobené z itakonové kyseliny mají vysoký potenciál k použití, jelikož jsou ekologičtější alternativou k tradičním polyesterům, které jsou založené zejména na fosilních palivech. Použití kyseliny itakonové je tedy vhodné pro přípravu nenasycených polyesterů na biologické bázi.

1.4.2 Nasycené karboxylové kyseliny

Roli modifikující složky zastávají nasycené karboxylové kyseliny **Vzorec 2**. Jelikož neobsahují dvojně vazby nebo jejich řetězec není reaktivní, tak zvýšením jejich podílu v reakční směsi se předchází předčasné polymeraci [3]. Z důvodu vyšší reaktivity se velmi často přistupuje k použití anhydridů těchto kyselin.



Vzorec 2: a) ftalanhydrid; b) kyselina isoftalová; c) kyselina tereftalová

Obecně nejpoužívanější je anhydrid kyseliny ftalové, který je snadno dostupný. Díky aromatickému charakteru přináší do systému tuhost [3], ale také více absorbuje UV záření, tudíž výsledná pryskyřice má vyšší tendenci ke žloutnutí, což v některých případech použití může být nežádoucí [57].

Při použití kyseliny isoftalové je do systému vnášena vyšší mechanická pevnost, tepelná stabilita, dobrá přilnavost ke skleněným a kovovým povrchům a vyšší povrchový lesk. Výsledné polyestery jsou více viskózní [3,41].

Kyselina tereftalová se používá v takových typech polyesterů, kde je vyžadována vysoká rázová houževnatost, tepelná stabilita a dobrá odolnost proti povětrnostním vlivům [3,41].

Pro výrobu polyesterů se sníženou hořlavostí se velmi často používá tzv. HET anhydrid, neboli anhydrid kyseliny 3,4,5,6,7,7-hexachlor-bicyclo[2,2,1]-hept-5-en-2,3-dikarboxylové. Tyto pryskyřice mají vyšší bod měknutí, což působí potíže při rozpouštění ve styrenu jako reaktivním monomeru. Výsledné polyestery vykazují vysokou tvrdost, ale obecně horší mechanické vlastnosti, nehledě na přítomnost chloru ve struktuře, jehož spaliny jsou v toxické [3,41,58].

1.4.3 Dioly

Volba použitého diolu viz **Vzorec 3** výrazně ovlivňuje izomerizaci kyseliny maleinové na fumarovou, a tedy i na vlastnosti samotného polyesteru. Například dioly, které mají symetrickou strukturu, poskytují polyestery, které mají vyšší sklon ke krystalizaci. Naopak přítomnost etherové vazby v diolu zvyšuje citlivost k vodě a teplu [3,58].

Ethylenglykol patří mezi suroviny s nízkou cenou, ale jeho použitím se výrazně snižuje mísitelnost polyesteru se styrenem [3]. Často se tedy používá v kombinaci s jinými dioly, jako je *např.* diethylenglykol, dipropylenglykol, butylenglykol. Použití kombinace těchto diolů vede na lepší mechanické vlastnosti výsledné pryskyřice [41].

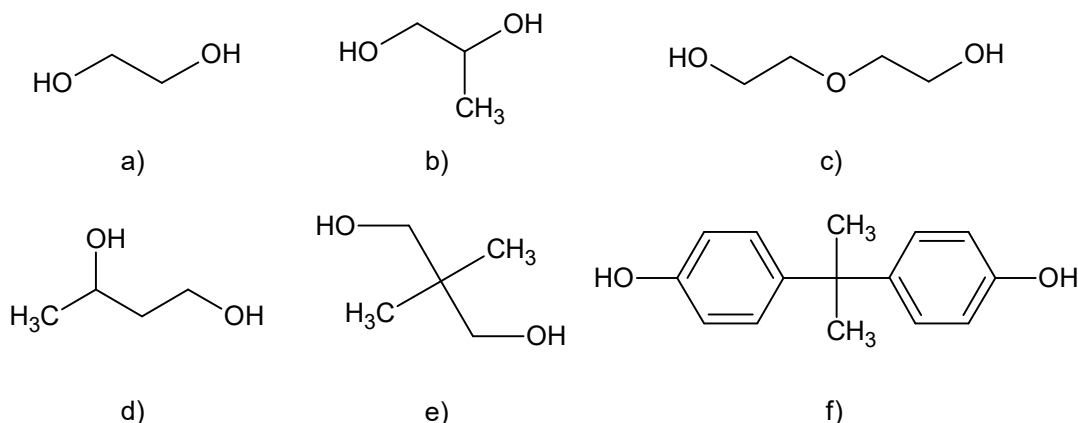
Nejpoužívanějším diolem pro výrobu nenasyčených polyesterů je propylenglykol. Jedním z důvodů je, že při jeho použití dochází k přesmyku kyseliny maleinové až z 90 % [59]. Jeho nesymetrická methylová skupina znesnadňuje krystalizaci, a navíc je dobře mísitelný se styrenem [3]. Výsledné polyestery vykazují dobré mechanické vlastnosti pouze s mírnou lepivostí na vzduchu [41].

Při použití diethylenglykolu dochází k plastifikaci pryskyřice a zvýšené absorpci vody. Přidává se výhradně v kombinaci s propandiolem, a to z důvodu úpravy mechanických vlastností nebo indexu lomu [41].

Zlepšení odolnosti proti povětrnostním vlivům lze dosáhnout přidáním 1,3-butandiolu. Nevýhodou zůstává jeho vysoká cena a omezená dostupnost [41].

Pokud se výsledná pryskyřice používá pro stavbu lodí, je velice pravděpodobné, že při přípravě nenasyceného polyesteru byl použit neopentylglykol. Zvyšuje tepelnou stabilitu, chemickou odolnost a také odolnost proti povětrnostním vlivům [41,58].

Také se používá bisfenol A, a to zejména pro výrobu pryskyřic, u kterých je požadavek na vysokou tepelnou stabilitu a extrémně dobrou odolnost vůči chemikáliím. Je ale důležité brát v potaz přítomnost fenolických skupin, které mohou ovlivňovat vytvrzovací proces [3,41,58].



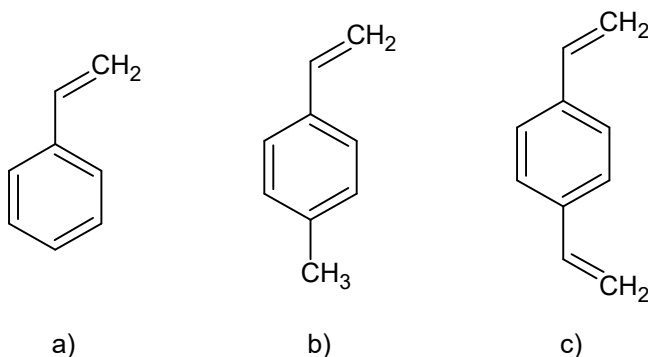
Vzorec 3: a) ethylenglykol; b) propylenglykol; c) diethylenglykol; d) 1,3-butandiol; e) neopentylglykol; f) bisfenol A

1.4.4 Reaktivní monomer

Styren je nejčastěji používaný reaktivní monomer při přípravě nenasycené polyesterové pryskyřice, a to již od roku 1940 [42]. Díky svým vlastnostem a nízké ceně nebyla prozatím nalezena taková alternativa, která by byla používaná více než styren, i přes jeho potenciální karcinogenitu a zápach, který jej provází [22,52]. Jako jeho alternativy bývají doporučovány α -methylstyren a 4-methylstyren. Obě alternativy ale mají pouze malý praktický význam. α -Methylstyren je mnohem méně reaktivní než styren a 4-methylstyren má silný nepříjemný zápach a v průmyslovém měřítku se téměř nevyrábí [41].

Methylstyren je nejčastěji používán ve směsi přibližně 60 hm. % *m*-methylstyrenu (3-methylstyren) a 40 hm. % je *p*-izomer (4-methylstyren) [3]. Výhodou použití této směsi je menší smrštění polyesteru při polykondenzační reakci a snížená nasákavost po vytvrzovacím procesu. Nevýhodou je poměrně nízká reaktivita a nepříjemný zápach [3,41].

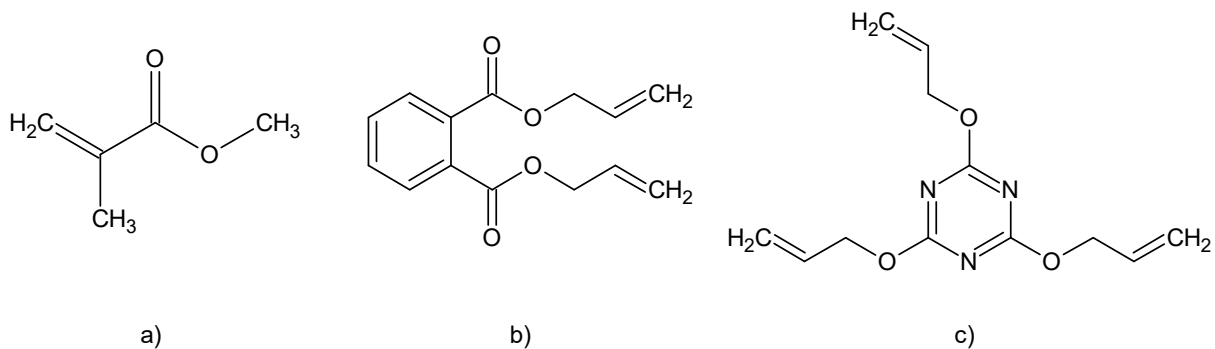
Použití divinylbenzenu není vhodné pro přípravu polyesteru o větším množství [41]. Vysoká cena a křehkost výsledných kopolymerů jsou jedny z nevýhod, které brání jeho rozšíření při výrobě polyesterů [3].



Vzorec 4: a) styren; b) vinyltoluen; c) divinylbenzen

Použití methylmetakrylátu (MMA) místo styrenu jako reaktivního monomeru je jedna z alternativních možností nahrazení styrenu. Mezi některé jeho výhody patří nižší těkavost, a tedy i následné snížení emisí a zápachu, který je s výrobou těchto pryskyřic spojován. Zabudováním MMA do struktury pryskyřice získá výsledný produkt lepší mechanické vlastnosti, jako je vyšší pevnost, tuhost. Zvýší se také jeho odolnost vůči chemikáliím a tepelná stabilita. Použití samotného MMA není příliš vhodné z důvodu obtížné kopolymerace s nenasyceným polyesterem, proto se při přípravě přidává výhradně ve směsi. Často se nahrazuje právě část styrenu za MMA, což vede ke zlepšení výše uvedených vlastností materiálů. Výhodou použití této směsi v polyesterech vyztužených skleněnými vlákny je, že skleněná vlákna jsou díky MMA téměř neviditelná, jelikož snižuje index lomu pryskyřice až na úroveň indexu lomu skla. MMA lze také kombinovat například s butylakrylátem, ethylakrylátem či vinylacetátem. Nevýhodou je větší smrštění pryskyřic, než je tomu při použití pouze styrenu [3,41,58].

Použití diallylftalátu neboli esteru kyseliny ftalové, je možné pouze při zvýšené teplotě, jelikož jinak je jeho kopolymerace příliš pomalá. Výhodou je, že zlepšuje tepelnou odolnost a fyzikální vlastnosti. Naopak nevýhodou zůstává jeho zvýšená citlivost na světlo. Používá se zejména pro lisovací hmoty [3,41,57].

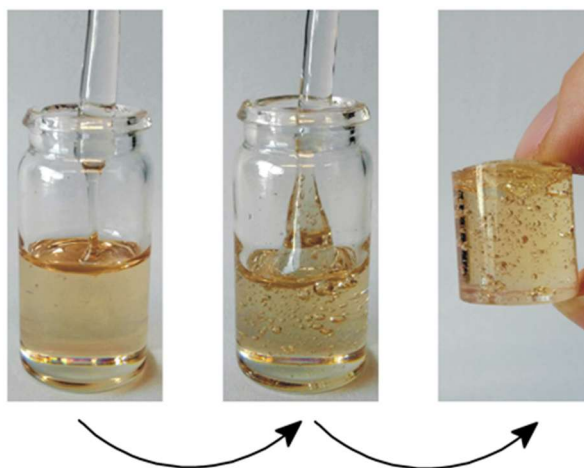


Vzorec 5: a) MMA; b) diallylftalát; c) triallylkyanurát

Jako síťující činidlo pro kompozity s velkou tepelnou odolností se používá triallylkyanurát [3,41]. Tepelná stabilita výrobků je zvýšena natolik, že je možné je dlouhodobě používat při teplotě 250°C [60]. Pryskyřice s tímto činidlem ale nabývají poměrně velké viskozity, proto je vhodnější použít velmi nízkomolekulární nenasycený polyester při přípravě pryskyřice [3,57].

1.5 Vytvrzování nenasycených polyesterů

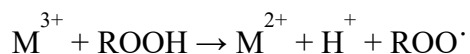
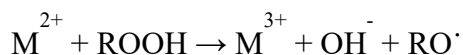
Principem vytvrzovacího procesu je exotermní radikálová kopolymerace, která je doprovázena objemovým smrštěním a dochází ke změně struktury polyesteru z kapalné na tuhou (**Obrázek 1**). Lze ji rozdělit na tři elementární děje: iniciaci, propagaci a terminaci [3,34,61].



Obrázek 1: Přejít z kapalné fáze na tuhou při procesu vytvrzování

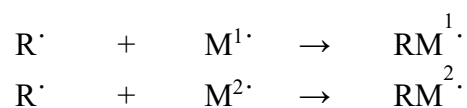
V iniciační fázi dochází ke generování radikálů. Tyto radikály vznikají štěpením kovalentní vazby. K tomu, aby došlo z rozpojení vazby je nutné do systému dodat dostatečné množství energie. Na základě toho, jak je energie dodávána rozlišujeme tyto způsoby vytvrzování: tepelné a pomocí záření. Tepelné vytvrzování může probíhat za zvýšené teploty nebo za teploty okolí, kdy je nutné k systému přidat tzv. urychlovače. U vytvrzování pomocí záření se jedná zejména o UV záření, ale také je využíváno mikrovlnné záření [2].

Vytvrzování za přítomnosti urychlovače spočívá ve štěpení peroxidové vazby iniciátoru, která je labilní a náchylná k homolytickému štěpení [38]. Jedná se o známý Haber-Weissův mechanismus (viz **Rovnice 2**) obdobně jako u alkydových pryskyřic [4,62,63]. Urychlovače jsou téměř výhradně komplexy přechodných kovů.



Rovnice 2: Haber-Weissův mechanismus

Vzniklé radikály mají tendenci napadat monomer styrenu za vytvoření nejčastěji styrenového radikálu (**Rovnice 3**) [64].



Rovnice 3: *Iniciační fáze*

V propagační fázi se na vzniklé radikály adují další molekuly monomerů a dochází k nárůstu řetězce [3,64]. Při přítomnosti dvou různých monomerů je jejich reakce nazývána kopolymerací a může probíhat následujícími způsoby (**Schéma 8**):

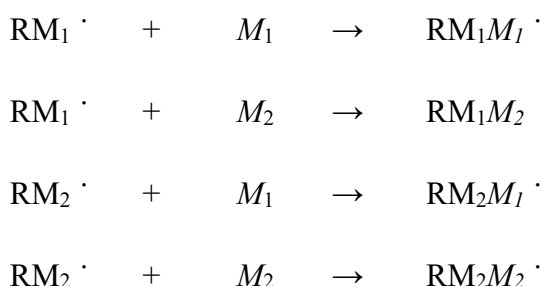
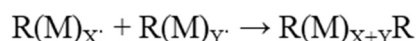


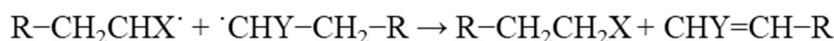
Schéma 8: *Možnosti reakcí propagačních kroků*

Aby bylo docíleno požadovaného polymeračního stupně, je velice důležité, aby rychlostní konstanta adice radikálu monomeru reaktivního činidla na jinou molekulu činidla nebyla výrazně vyšší, než je tomu tak při reakci polyesteru s reaktivním činidlem. Následně by docházelo k nárůstu řetězce samotného reaktivního ředidla, a ne k větvení polymerní sítě. Ukončení růstu řetězce probíhá v terminační fázi a dochází při ní k deaktivaci radikálů. To lze provést několika způsoby. Jedním z nich je srážka dvou monofunkčních radikálů (**Rovnice 4**) [2,3].



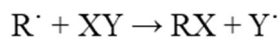
Rovnice 4: *Srážka dvou funkčních monomerů*

Druhým způsobem ukončení sledu těchto reakcí je disproportionace (**Rovnice 5**), při které vznikají dva řetězce, přičemž jeden z nich je ukončený dvojnou vazbou [28].



Rovnice 5: *Disproportionace*

Další možností ukončení růstu řetězce, je jeho přenos. Dochází k nasycení radikálu molekulou rozpouštědla, monomeru, popřípadě polymeru a zároveň vzniká nový radikál, který je schopen dalšího růstu (**Rovnice 6**) [2,3].



Rovnice 6: Terminace při přenosu řetězce

Výsledný zesíťovaný produkt znázorňuje zjednodušené reakční **Schéma 12**. Reakce mezi nenasyčeným polyesterem a styrenem jako reaktivním monomerem. V této reakci dochází ke vzniku trojrozměrné sítě polymeru před tzv. styrenové můstky.

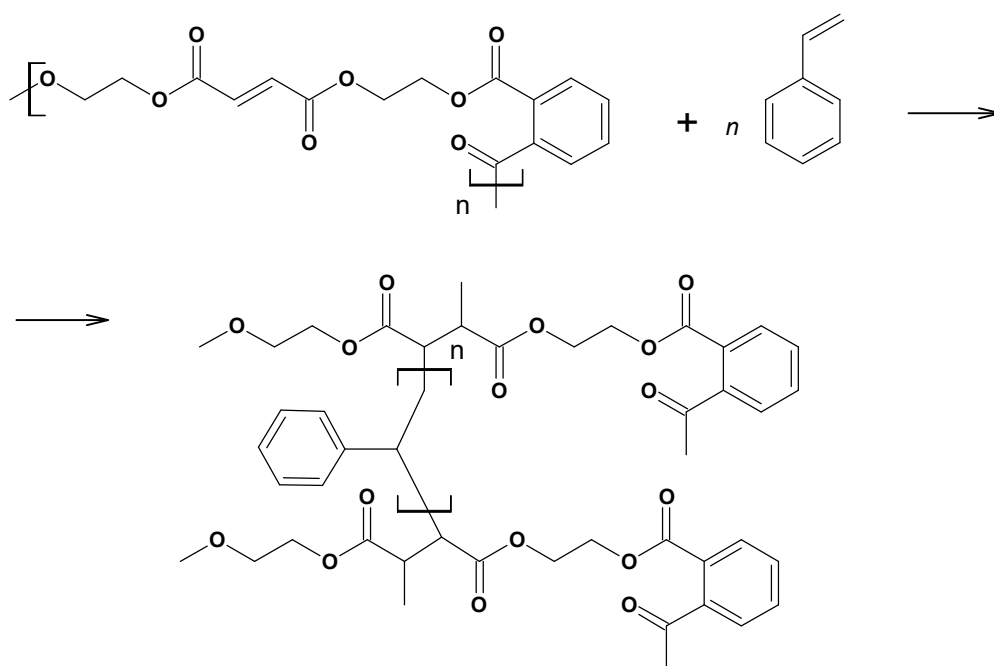
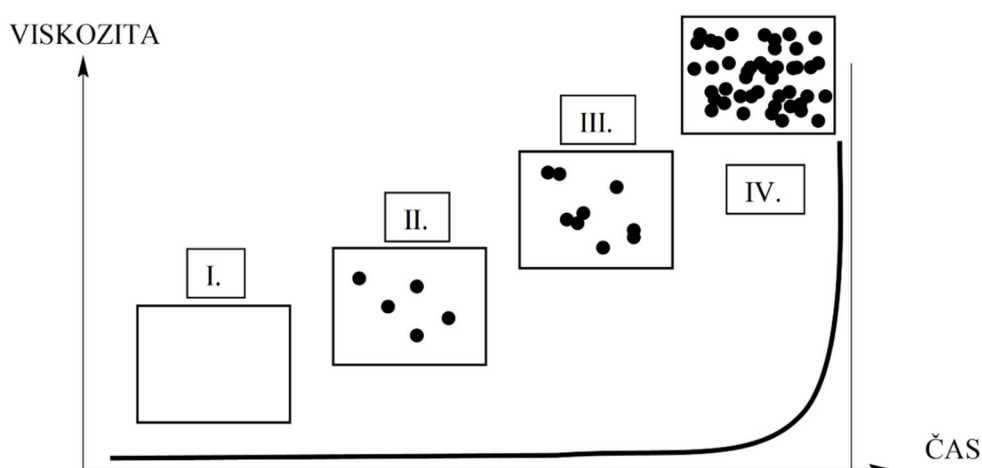


Schéma 12: Schéma vzniku zesíťené struktury polyesterové pryskyřice

1.6 Vytvrzovací charakteristika

V rámci vytvrzovací charakteristiky je sledována doba gelace, vytvrzovací doba, maximální teplota a maximální rychlost reakce. Všechny tyto parametry závisí na druhu nenasyčeného polyesteru, druhu a množství monomeru v reakční směsi a v neposlední řadě na druhu a množství použitého iniciátoru a urychlovače.

Při procesu vytvrzování dochází ke změnám viskozity. Na začátku reakce mezi reaktivním monomerem a řetězcem nenasyčeného polyesteru. V první fázi, kdy je v systému přítomen pouze nenasyčený polyester s reaktivním monomerem a urychlovač, je viskozita systému téměř konstantní, což odpovídá *Fázi I*. Po následném přidání iniciátoru dochází k jeho rozkladu a jsou generovány volné radikály. Důsledkem je tvorba primárního polymerního řetězce, a to téměř okamžitě prostřednictvím inter- a intramolekulárních vazeb tzv. mikrogelu. Viskozita systému v této fázi tvorby mikrogelu mírně stoupá (*Fáze II*). V následující přechodové fázi (*Fáze III*) dochází k poměrně velkému nárůstu viskozity, spojenou se zvyšující se četností mikrogelu a jejich vzájemným zesítním v důsledku intermolekulárních vazeb. S postupující polymerací se koncentrace mikrogelu stále zvyšuje. U nově vznikajících radikálů je více pravděpodobné, že se zapojí do struktury již zesítněného mikrogelu, než aby vytvářely nový. To vede v systému ke vzniku makrogelu. Jakmile je dosaženo toho, že intermolekulární zesítnění dominuje nad intramolekulárním, viskozita prudce stoupá, a to až do dosažení bodu gelace. Zjednodušený vývoj viskozity v čase znázorňuje **Obrázek 2** [64].



Obrázek 2: Nárůst viskozity v čase korelující s mechanismem gelace

Jakmile je dosaženo bodu gelace, tak se rozvětvené makromolekuly propojí v trojrozměrnou síť, která prostupuje celým objemem směsi. Za tímto bodem se systém skládá ze dvou částí: z nekonečné struktury (*gelu*) jehož póry vyplňuje viskózní *sol* o konečné velikosti.

S následným úbytkem solu roste obsah elasticky aktivních řetězců a ty určují velikost modulu pružnosti gelu a jeho stupeň nabotnění [65]. Proces probíhá až do té doby, dokud není dosaženo finální konverze. Ta nastane v momentě, kdy konverze již nestoupá a tím je tedy docíleno toho, že molekulová hmotnost narostla již k nekonečnu. Obecný průběh vytvrzovacího procesu znázorňuje **Schéma 13**.

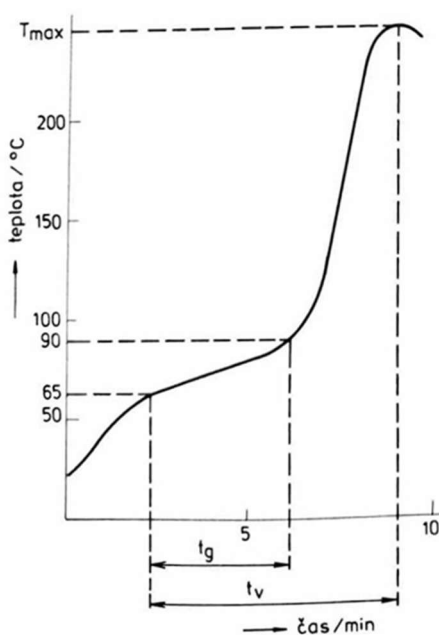


Schéma 13: Vytvrzovací charakteristika; t_g – doba gelace; t_v - doba vytvrzování

Obecně je kinetika volné radikálové polymerace popsána klasickou rovnicí **Rovnice 7**, kterou lze využít za předpokladu ustáleného stavu pro koncentraci radikálů a bimolekulární terminaci [66]. Kvantifikuje vliv koncentrace iniciátoru na vývoj koncentrace monomeru v čase.

$$-\frac{1}{[M]} \frac{d[M]}{dt} = k_p \left(f_e \frac{k_d [I]}{k_t} \right)^{0,5}$$

Rovnice 7: Kinetika volné radikálové polymerace; M - koncentrace monomeru, I - koncentrace iniciátoru, f_e - faktor účinnosti iniciace, k_p , k_d , k_t - koeficienty rychlosti šíření rozkladu iniciátoru a ukončení

Proces vytvrzování může být taktéž sledován za adiabatických podmínek. Obecně platí, že volná radikálová polymerace, která odpovídá za vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic je vysoce exotermní proces. S tím souvisí i problémy s odváděním uvolněného reakčního tepla. Tím je míněno zejména smrštění, deformace a další nežádoucí defekty. Odvod tohoto reakčního tepla je ztížen nízkou tepelnou vodivostí pryskyřice a také tzv. Trommsdorfovým efektem. Ten způsobuje to, že je v určitých místech zvýšena viskozita polymeračního systému, která zpomaluje terminační reakce. To následně vede k autoakceleraci a iniciovaný systém velmi rychle přechází k sol-gel přechodu [67,68]. Na druhou stranu právě díky vysoké rychlosti tvorby uvolňovaného tepla lze tuto reakční kinetiku sledovat prostřednictvím termoanalytických metod [69,70]. Obecně platí, že nárůst teploty při polymeraci (ΔT°) je za přísně adiabatických podmínek a bez kompetitivních reakcí nebo fázových přechodů s nenulovými změnami entalpie úměrný přeměně (α), což vyjadřuje **Rovnice 8** [71].

$$\Delta T = T - T_0 = \frac{\Delta H_r}{mc_p} \alpha$$

Rovnice 8: Teplotní změna při polymeraci; T - teplota reakční směsi, T_0 - teplota okolí, ΔH_r - reakční teplo při konstantním tlaku, m - celková hmotnost, c_p - tepelná kapacita při konstantním tlaku.

Z této závislosti je patrné, že za adiabatických podmínek je změna teploty přímo úměrná rychlosti reakce. V důsledku rychlosti nárůstu teploty lze určit rychlost reakce viz **Rovnice 9**.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\Delta H_r}{mc_p} \frac{d\alpha}{dt}$$

Rovnice 9: Závislost změny teploty na změně konverze v čase

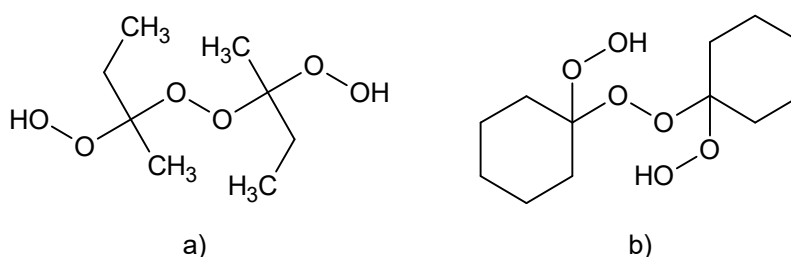
Změna konverze v čase je tedy indikována úměrnou změnou teploty systému.

Díky dobře řízenému experimentálnímu prostředí je kinetika polymeračního procesu obvykle sledována za izotermických podmínek, což vede ke značnému zjednodušení teoretického popisu z důvodu eliminace vlivu teploty na rychlostní koeficienty [72–74].

1.7 Iniciátory

Množství použitého iniciátoru, musí být dostatečné k tomu, aby reakce proběhla a nebyla zastavena přítomnými inhibitory. Naopak vysoké množství iniciátoru v systému vede k příliš rychlé reakci. V důsledku toho se zkrátí doba zpracovatelnosti polyesteru a polymerační stupeň se sníží pro nedostatek času ke zreagování všech složek. Jako iniciátory se používají organické peroxidy. Tyto peroxidy lze charakterizovat poločasem rozpadu, což je doba nutná k tomu, aby došlo k rozpadu právě jedné poloviny množství peroxidu při dané teplotě. Dalším charakteristickým znakem je teplota rozpadu peroxidu, což je taková teplota, při které dojde k rozpadu právě jedné poloviny peroxidu během 4 hodin. Pro vytvrzování je nejdůležitější sledování kritické teploty. Tato teplota způsobí, že monomer vlivem rozpadu peroxidu na primární radikály začíná polymerovat a dochází k exotermní reakci [37].

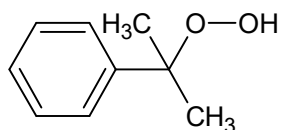
Velmi aktivním iniciátorem je ethylmethylketonperoxid, který se používá zejména pro vytvrzování při laboratorní teplotě. Velmi častá je pro něj kombinace s urychlovačem na bázi kobaltu. Obsah aktivního kyslíku v peroxidu se pohybuje kolem 10 %. Dalším zástupcem ze skupiny ketonperoxidů je cyklohexanonperoxid. Opět se používá nejčastěji s urychlovači na bázi kobaltu, ale jeho obsah aktivního kyslíku je nižší než u ethylmethylketonperoxidu, přibližně 6-7 % [3,37]



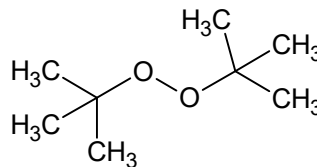
Vzorec 6: Ketonperoxydy a) ethylmethylketonperoxid; b)cyklohexanonperoxid

Z hydroperoxidů je známý kumenhydroperoxid, který se používá zejména při vytvrzování za zvýšené teploty při 70 – 100 °C. Jedná se o jeden z nejstálejších peroxidů, jelikož jeho poločas rozpadu je při teplotě 120 °C přibližně 300 hodin. Obsah aktivního kyslíku v jeho 70 % roztoku činí přibližně 7 % [3,37].

Druhým zástupcem z řady hydroperoxidů je butylperoxid, který se také používá při vytvrzování za vyšších teplot. Hovoříme o rozsahu 80 – 100 °C. Obsah aktivního kyslíku v 80% roztoku tohoto peroxidu je přibližně 13,0 %.



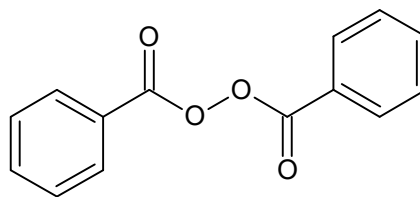
a)



b)

Vzorec 7: Hydroperoxydy a) kumenhydroperoxyd; b) t-butylperoxyd

Dibenzoylperoxyd je v technické praxi nejpoužívanějším iniciátorem obecně. Jeho výhodou je dobrá rozpustnost, také stálost za normální teploty. Nevýhodou je, že při zvýšení teploty může explodovat. Poločas rozpadu činí při 90 °C přibližně hodinu. Velmi často se používá v kombinaci s terciálními aminy jako urychlovači [3,37].



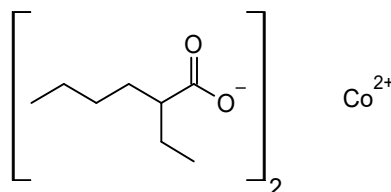
Vzorec 8: Dibenzoylperoxyd

1.8 Urychlovače

Aby byl urychlovač jako katalyzátor účinný, musí být v systému rozpustný. Za rozpustnost odpovídá aniontová část sloučeniny přechodných kovů [5]. Pro splnění této podmínky se používají urychlovače s rozvětvenými karboxylovými kyselinami ve formě *např.* oktoátu, naftenátu [6]. Naftenáty vynikají svojí stabilitou a kompatibilitou s organickými látkami. Pro své vlastnosti patří k nejvíce používaným ligandům spolu s oktoáty. Pro ně je typická účinnost při vyšší vlhkosti, dále disponují nejnižší mírou zápachu [3].

1.8.1 Kobalt

Organokovové sloučeniny kobaltu patří dodnes k nepoužívanějším, pro svoji vysokou katalytickou aktivitu. Změna oxidačního stupně sloučenin kobaltu se při vytvrzovacím procesu projevuje změnou barvy systému. Samotný urychlovač má fialové zbarvení, za které odpovídá přítomnost Co^{2+} iontů. Po přidání k reakční směsi, smícháním s polyesterem a iniciátorem, přechází v zelenohnědé zbarvení. To svědčí o probíhající Haber-Weissově mechanismu, a tedy i o přítomnosti Co^{3+} iontů. Jakmile je vytvrzovací proces dokončen, dochází k odbarvení reakční směsi zpět téměř do původní podoby. To je posuzováno jako přidaná hodnota při použití urychlovačů na bázi kobaltu. Mezi nepoužívanější sloučeniny patří 2-ethylhexanoát kobaltnatý.



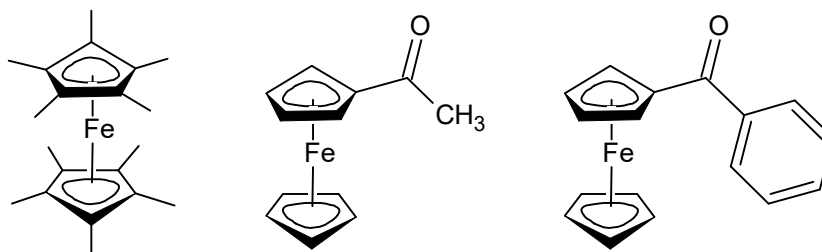
Vzorec 9: 2-ethylhexanoát kobaltnatý

Důvodem, proč jsou urychlovače na bázi kobaltu v dnešní době hojně skloňovány je fakt, že nepoužívanější katalyzátor na bázi kobaltu (2-ethylhexanoátu), je řazen do sloučenin s karcinogenním potenciálem [75]. Jedná se ovšem o katalyzátor s vynikající katalytickou aktivitou a velkou účinností. Je tedy důležité, při hledání vhodné alternativy, nalézt takový katalyzátor, který se bude co nejvíce blížit svojí účinností s minimem vedlejších defektů. V důsledku těchto faktorů jsou výrobci nuceni reagovat na postupné vyřazení kobaltnatých katalyzátorů a nahrazením vhodné alternativy korelující s udržitelnou budoucností.

1.8.2 Železo

Urychlovače na bázi železa jsou v dnešní době považovány za jednu z potenciálních alternativ pro nahrazení kobaltu. Dochází obdobně jako u kobaltu k jednoelektronovému přenosu, přičemž se železo vyskytuje ve dvou mocenstvích Fe^{2+} a Fe^{3+} a je tedy schopné rozkládat peroxidové vazby. Tato změna oxidačního stupně se opět projeví i změnou barvy [34]. Z nazelenalé barvy směsi se postupně, po přidání zbývajících složek, přechází do hnědožlutého zbarvení.

Jak je známo, tak poměrně vysokou katalytickou aktivitu vykazují ferrocenové komplexy, jakožto sloučeniny železa. (**schéma 10**). Bylo zjištěno, že ferrocen a některé deriváty urychlují rozklad benzoylperoxidu na reaktivní radikály a jsou tedy schopné inicializovat vytvrzení v nenasyceném polyesteru [76].



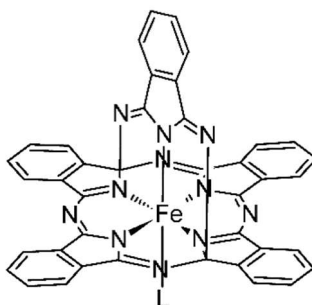
Vzorec 10: Ukázka struktur nejperspektivnějších ferrocenových sloučenin

Ferrocen je termodynamicky stabilní, snadno oxidovatelný komplex, který vykazuje nízkou toxicitu a dobrou rozpustnost v běžných organických rozpouštědlech. Nesubstituovaný ferrocen sám o sobě nemá výraznou katalytickou aktivitu. Jinak je tomu u metyl-substituovaného ferrocenu, kdy methylová skupina zvyšuje aktivitu ferrocenu. Toto zvýšení je způsobeno tím, že metylová skupina snižuje redox potenciál centrálního kovu, a proto se železo snáze oxiduje [77].

Organokovové sloučeniny železa nejsou aktivní vůči ethylmethylketonperoxidu, butylhydroperoxidu, 7-kumenylhydroperoxidu nebo terc-butyhydroperoxidu. Na základě reaktivit charakterizujících iniciační systémy byla stanovena sekvence ferrocenových derivátů zkoumaných s ohledem na vytvrzovací reakce probíhající v nenasycených polyesterových pryskyřicích [76]. Reaktivita akcelérátoru klesá v řadě: *acetylferrocen* > *ferrocen* > *benzoylferrocen* > *1,1'-diethylferrocen* > *1,1'-dibenzoylferrocen* > *1,1'-diacetylferrocen* > *1,2'-diferrocenylethan* > *N,N-dimethylaminomethylferrocen* [3,76].

Na významu také nabývají komplexy železa s bispidonovými ligandy a železitý komplex na bázi ftalocyaninu. U obou byla zjištěna katalytická aktivita při procesu vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic [4].

Právě katalytická aktivita železitého komplexu na bázi ftalocyaninu (**Vzorec 11**) byla již diskutována v rámci využití v pojivech alkydového typu [78] a dle závěrů naší studie mají tyto komplexy potenciál aplikace i v pojivech na bázi nenasycených polyesterů díky své vysoké katalytické aktivitě.



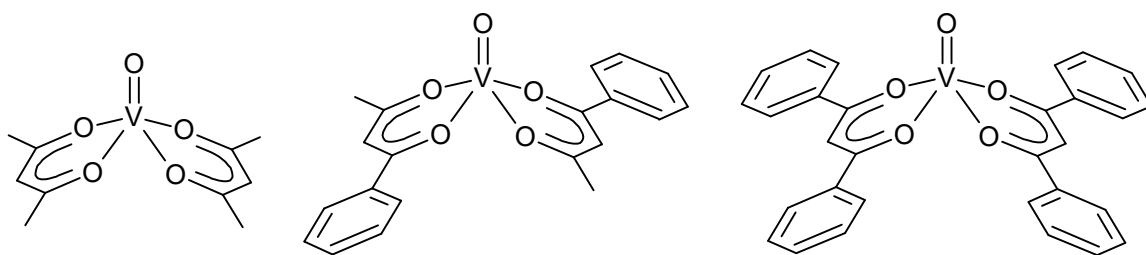
Vzorec 11: Železitý komplex na bázi ftalocyaninu;

V dnešní době jsou již na trhu dostupné komerční urychlovače na bázi železa, které vykazují stejnou, v některých případech i vyšší katalytickou aktivitu, než je tomu u urychlovačů na bázi kobaltu, ovšem jejich využití není prozatím tak univerzální.

1.8.3 Vanad

Komplexy vanadu byly již v minulosti používány pro vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic za teploty okolí. Mnohé studie proto potvrzují vysokou katalytickou aktivitu při rozkladu peroxidové vazby iniciátoru. Zbarvení těchto komplexů bývá nejčastěji zelené nebo modrozelené, což může být jejich nevýhodou [79]. Při vhodně zvolené koncentraci pro dostatečné vytvrzení může přecházet v slabě nažloutlé vytvrzené pryskyřice.

U komplexů na bázi vanadu je kationtová část tvořena vanadylem (VO^{2+}), který je považován za nejstabilnější známý dvouatomový kation [80]. Vanadyl je schopen tvořit řadu významných koordinačních sloučenin. Mezi typické zástupce patří bis(acetylacetonáto)oxovanadičitý komplex a jeho deriváty [81].



Vzorec 12: Strukturní vzorce vanadylových komplexů.

Vanadyl acetylacetonát se ukazuje jako efektivní katalyzátor při reakcích, které zahrnují přenos kyslíku, což je klíčové pro oxidaci nenasycených polyesterových pryskyřic [82]. V polymerační chemii je tento komplex součástí katalytického systému $\text{VO}(\text{acac})_2/\text{terc-butylhydroperoxid}$, který usnadňuje epoxidaci a další reakce spojené s vytvrzováním polyesterových pryskyřic [82,83].

Jeho použití jako sikativu pro alkydové nátěrové hmoty bylo potvrzeno v posledních letech, kdy se prokázalo, že urychluje vytvrzování pojiv pomocí katalýzy autooxidačního procesu. Vanadylové komplexy vykazují výbornou katalytickou aktivitu v nenasycených polyesterových pryskyřicích modifikovaných rostlinnými oleji. Optimalizované koncentrace pro jejich použití byly stanoveny na 0,03 a 0,01 hm. %, přičemž vykazují účinnost srovnatelnou s komerčními katalyzátory na bázi kobaltu, ale při mnohem nižších koncentracích. Tyto vlastnosti činí vanadylové komplexy slibnými jako bezpečné a efektivní alternativy pro urychlení vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic [84,85].

Dithiokarbamátové komplexy vanadu byly poprvé připraveny v roce 1968 a od té doby se staly významným předmětem výzkumu a aplikací v chemickém průmyslu. Tyto komplexy, zejména vanadylové (VO^{2+}), obsahující různé substituenty, byly zkoumány pro široké spektrum využití, včetně fungicidních a pesticidních přípravků. Dithiokarbamátové komplexy jsou také známé jako prekurzory pro sulfidy kovů, analytická činidla, a urychlovače vulkanizace. Díky svým zajímavým fyzikálním a chemickým vlastnostem, jakož i snadné přípravě a silnému chelatačnímu efektu bidentátních ligandů, jsou dithiokarbamátové komplexy vanadu vhodné pro použití v organických syntézách. V současné době jsou tyto komplexy studovány jako katalyzátory pro urychlování zasychání alkydových pryskyřic. Vzhledem k jejich schopnosti urychlit proces vytvrzení mohou mít dithiokarbamátové komplexy významný dopad na vývoj a aplikaci nenasycených polyesterových pryskyřic, zejména v kontextu zajištění rychlého zasychání a efektivního vytvrzování [86,87].

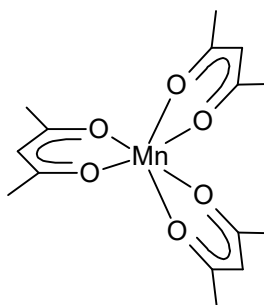
Příprava těchto komplexů obvykle probíhá pod inertní atmosférou a výsledné komplexy jsou málo rozpustné ve vodě, ale rozpouští se v nepolárních organických rozpouštědlech, což je činí vhodnými pro formulace v nátěrových hmotách [88]. Dithiokarbamátové komplexy tak představují perspektivní alternativu k tradičním katalyzátorům pro vytvrzování polyesterových pryskyřic [89].

Při použití vanadu u vytvrzování nenasycených polyesterů existuje riziko předčasné tvorby gelu. Přesto při vytvrzování maleinakrylátového typu pryskyřic jsou dokonce urychlovače na bázi vanadu účinnější než při použití kobaltnatého urychlovače.

1.8.4 Mangan

U sloučeniny manganu byla prokázána taktéž katalytická aktivita, přičemž se používají při vytvrzování polyesterové pryskyřice za vyšších teplot. Jednoelektronovým přenosem dochází ke změně oxidačního stavu, tudíž je mangan přítomný ve formě Mn^{2+} a Mn^{3+} . Urychlovače na bázi manganu jsou zbarvené do hněda. To poukazuje na přítomnost třímocného kovu. Některé komplexy přesto mohou vykazovat odbarvení systému v důsledku změny mocenského stavu kovu [90,91].

Používají se v kombinaci s ketonperoxydy při vytvrzování za zvýšené teploty (60-100 °C). Katalytické účinky manganu byly potvrzeny několika studiemi, kdy bylo dosaženo účinného vytvrzení za použití thiolu nebo 1,3-dioxo sloučeniny jako ligandu [4]. Studie také potvrdily, že i přes výchozí hnědou barvu lze připravit vytvrzený téměř bezbarvý kompozit. K nejjednodušším sloučeninám patří 2-ethylhexanoát manganitý. Mezi nově studované sloučeniny patří například i tris(acetylacetonáto)manganitý komplex [91].



Vzorec 13: tris(acetylacetonáto) manganitý komplex

Vhodné je taktéž podotknout, že první generace komerčně dostupných katalyzátorů bez kobaltu zahrnuje manganové karboxyláty a jejich směsi s chelátovými ligandy, jako je

bipyridin. Tyto sloučeniny jsou sice na trhu, ale mají omezenou účinnost za nepříznivých klimatických podmínek a mohou způsobovat nežádoucí zbarvení povrchových filmů [92].

Nedávno byly uvedeny na trh nové sloučeniny manganu, které vznikají reakcí karboxylátů manganu s 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyklononanem (Me₃TACN), známé pod značkou Borchí Dragon. Dále jsou zde železné bispidinové komplexy označované jako Borchí OXY-Coat (Fe-BOC). Tyto nové sloučeniny vykazují vyšší aktivitu i při velmi nízkých koncentracích ve srovnání s tradičními primárními sušidly [75].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

1.1. Použité chemikálie

Chloroform stabilizovaný ethanolem

Funkce:	odmaštění skleněných a ocelových panelů
CAS No.:	67-66-3
Sumární vzorec:	CHCl_3
Čistota:	$\geq 99,0 \%$
Bod varu:	59 – 62 °C
Molekulová hmotnost:	119,38 g/mol
Hustota:	1,474 – 1,478 g/cm ³
Výrobce/Dodavatel:	Penta, Česká republika

Aceton

Funkce:	rozpuštědlo pro <i>in-house</i> syntetizovaný toluensulfonát vanadu
CAS No.:	67-64-1
Sumární vzorec:	CH_3COCH_3
Čistota:	$\geq 99,5 \%$
Molekulová hmotnost:	58,08 g/mol
Hustota:	0,7890 – 0,7924 g/cm ³
Výrobce/Dodavatel:	Penta, Česká republika

Tetrahydrofuran

Funkce:	rozpuštědlo pro extrakci
CAS No.:	109-99-9
Sumární vzorec:	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Čistota:	$\geq 99,8 \%$
Bod varu:	65 – 67 °C
Molekulová hmotnost:	72,11 g/mol
Hustota:	0,887 g/cm ³
Výrobce/Dodavatel:	Penta, Česká republika

Ethylmethylketon

Funkce:	test chemické odolnosti
CAS No.:	78-93-3
Sumární vzorec:	$C_2H_5COCH_3$
Čistota:	$\leq 99,0 \%$
Molekulová hmotnost:	72,11 g/mol
Hustota:	0,804 g/cm ³
Výrobce/Dodavatel:	Lach:ner, Česká republika

ChS Polyester 109

Funkce:	pojivo
Viskozita (25°C):	150-350 mPa.s
Obsah netěkavých látek:	$\geq 55 \%$
Číslo kyselosti:	≤ 30 mg KOH/g
Výrobce/Dodavatel:	STACHEMA, Česká republika

Komerční urychlovače:

Roztok karboxylátů kobaltu ve směsi organických rozpouštědel (Co-C)

Obsah kovu:	3,8 – 4,2 %
Hustota (23°C):	0,87 – 0,93 g/cm ³
Rozpouštědlo:	směs organických rozpouštědel
Obsah netěkavých látek:	-
Výrobce/Dodavatel:	STACHEMA, Česká republika

Borchi OXY-Coat (Fe-C)

Obsah kovu:	0,08 – 0,1 hm. % Fe
Hustota (20°C):	1,04 g/cm ³
Rozpouštědlo:	1,2-propylen glykol
Obsah netěkavých látek:	63 – 75 %
Výrobce/Dodavatel:	Borchers GmbH, Německo

Borchi VO 0132 (V-C)

Obsah kovu:	4,90 – 5,10 hm. % V
Hustota (20°C):	1,15 – 1,19 g/cm ³
Rozpouštědlo:	Ethylenglykol
Obsah netěkavých látek:	63 – 75 %
Výrobce/Dodavatel:	Borchers GmbH, Německo

In house syntetizované urychlovače:

Urychlovač na bázi Fe (Fe-S)

Obsah kovu:	4,42 %
Výrobce/Dodavatel:	ze zásob katedry (KOANCH)

Urychlovač na bázi V (V-S1)

Obsah kovu:	19,23 %
Výrobce/Dodavatel:	ze zásob katedry (KOANCH)

Urychlovač na bázi V (V-S2)

Obsah kovu:	9,36 %
Výrobce/Dodavatel:	ze zásob katedry (KOANCH)

Urychlovač na bázi V (V-S3)

Obsah kovu:	10,7 %
Výrobce/Dodavatel:	ze zásob katedry (KOANCH)

Iniciátor:

Směs organických peroxidů s přidavkem flegmatizačních látek

pH přípravku:	slabě kyselé
Hustota (23°C):	1,18 g/cm ³
Rozmezí bodu varu:	rozkládá se nad 60 °C
Bod vzplanutí:	rozkládá se nad 60 °C
Výrobce/Dodavatel:	STACHEMA, Česká republika

2.1 Přístrojové vybavení a použité zařízení

Analytické váhy KERN ABJ220- – 4NM (0,01 – 220 g) (0,001g) (KERN & SOHN, Německo)

Planetární odstředivý mixér (Hauschild Speedmixer, DAC 150.3 FVZ, Německo)

Ultrazvukové čistící zařízení ELMASONIC S30H (Elma Ultrasonic Technology, Německo)

Centrifuga (model EBA 21; Hettich Zentrifugen, Německo)

Multifunkční měřicí přístroj Testo 435 (Testo, Německo)

Přístroj pro měření doby gelace Gelation Timer GT-5 (Cole-Parmer, Velká Británie)

Sušárna Memmert UNB 500 (Memmert, Německo)

Laboratorní mlýnek A 10 basic (IKA, Německo)

Magnetické míchadlo Meidolph MR Hei-Standard (Heidolph, Německo)

Vakuová jednotka CVC 2 (Vacuumbrand, Německo)

Spektrometr Nicolet iS50 (Thermo Fisher Scientific, USA)

NMR přístroj Bruker Ascend 500 s kryosondou (Bruker, Německo)

ICP-OES spektrometr Integra 6000 (GBC Scientific Equipment, Austrálie)

Termomechanická analyzátor TMA CX04R (RMI, Česká republika)

Dynamický mechanický analyzátor DMA DX04T (RMI, Česká republika)

Spektrokolorimetr RM200QC (X-Rite, USA)

Tříbodové mechanické měřidlo tloušťky, BYK-Gardner, Německo

Tloušťkoměr MINITEST 1100, ElektroPhysik, Německo

Kyvadlový přístroj 3034M001 Elcometer, kyvadlo typu Persoz, Německo

Řezací nůž pro stanovení přilnavosti, Elcometer Instruments GmbH, Německo

Přístroj na stanovení odolnosti úderem 1615 (Elcometer, Anglie)

Přístroj na stanovení odolnosti ohybem 1506 (Elcometer, Anglie)

Erichsenův přístroj na stanovení odolnosti hloubením (ERICHSEN, Německo)

Charpy nárazový testovací stroj (PIT 501 J, Čína)

Trhací zařízení Shimadzu AGS-X (Shimadzu Corp., Japan)

Nanášečí pravítko o šířce štěrbin 150 μm

2.2 Charakterizace Polyester 109

^1H NMR (500,13 MHz, CDCl_3): δ 1,23 ($J=1,3$; m; PG); 3,65 ($J=4$; m; DEG); 4,26 ($J=2,9$; m; DEG); 4,34 ($J=1$; s br; PG); 5,16 ($J=1,1$; d $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10,9$ Hz; styren); 5,25 ($J=0,2$; m; PG); 5,66 ($J=1$; d $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 17,6$ Hz; styren); 6,21 ($J=0,1$; m; k. maleinová); 6,23 ($J=1$; dd $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 10,9$ Hz $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 17,6$ Hz; styren); 6,80 ($J=1,2$; m; k. fumarová); 7,16 ($J=1,1$; m; styren); 7,23 ($J=2$; m; styren); 7,32 ($J=2$; m; styren); 7,44 ($J=0,8$; m; ftalanhydrid); 7,63 ($J=0,8$; m; ftalanhydrid) ppm. ^{13}C NMR (500,13 MHz, CDCl_3): 16,3 (PG); 64,3 (DEG), 64,6 (PG); 68,8 (DEG); 113,8 (s; styren); 126,2 (s; styren); 127,8 (s; styren); 128,6 (s; styren); 129,0 (ftalanhydrid); 130,0 (s; k. maleinová); 131,3 (ftalanhydrid); 133,7 (k. fumarová); 136,9 (s; styren); 137,6 (s; styren); 164,8 (k. fumarová, k. maleinová) ppm.

Poměry látek ve směsi: PG:DEG:STY:MA:FU:FT (0,44:0,94:1:0,06:0,60:0,32)

2.3 Příprava zkušebních formulací

Formulace nenasycených polyesterových pryskyřic byly připravovány tak, že nejdříve bylo vypočteno množství urychlovače na danou koncentraci a množství pojiva (**Rovnice 10**).

$$m_{kovu} = \frac{c_F \times m_p}{hm. \%_{Me}}$$

Rovnice 10: *Obecný vzorec pro výpočet hmotnosti urychlovače pro danou formulaci; c_F -požadovaná koncentrace formulace; m_p -hmotnost pojiva; $hm. \%_{Me}$ - procenta kovu urychlovače*

Na analytických vahách bylo do lékovky naváženo vypočtené množství urychlovače. V případě přípravy formulace s **V-S1**, byl urychlovač rozpuštěn v acetonu, a to v poměru 100 μ l na 5 g pojiva. Následně bylo přidáno pojivo. Takto připravená formulace byla vložena do planetárního mixéru, ve kterém docházelo k míchání, dispergaci a odvzdušňování formulace. Pro zahájení vytvrzování bylo nutné do systému přidat iniciátor. Dle doporučení výrobce bylo vždy přidáváno 84,7 μ l na 10 g pojiva. Formulace byla následně promíchávána skleněnou tyčinkou po dobu kratší než 30 vteřin. Takováto formulace byla připravená k okamžitému použití: stanovení doby gelace a vytvrzovací charakteristiky, nanesení na skleněné či ocelové panely a pro přípravu odlitků.

1.1.1. Příprava zkušebních vzorků na skleněné panely

Připravené formulace nenasycené polyesterové pryskyřice byly aplikovány na substrát. Tento substrát bylo nutné před aplikací zbavit nečistot a odmastit chloroformem. Substrát byl tvořen skleněnými panely o rozměrech 200 \times 100 \times 5 mm. K nanášení formulace na substrát bylo použito pravítko o šířce štěrbin 150 μ m při teplotě 23 \pm 2 $^{\circ}$ C a relativní vlhkosti vzduchu 50 \pm 5 %. Za těchto podmínek byly připravené vzorky na skleněných panelech ponechány kondicionovat dle ČSN EN 23270 [93]. Takto připravené zkušební vzorky byly následně dotvrzeny v sušárně, a to v režimu při 50 $^{\circ}$ C podobu 1 hodiny, dále následovalo zvýšení teploty na 70 $^{\circ}$ C po dobu 1 hodiny a zvýšení na konečných 90 $^{\circ}$ C opět po dobu 1 hodiny. Poté byla sušárna vypnuta a dotvrzené vzorky v ní byly ponechány do druhého dne. Zkušební vzorky na skleněných panelech byly použity k měření relativní tvrdosti, suché tloušťky, barevnosti a také pro stanovení chemické odolnosti a adhezi k substrátu.

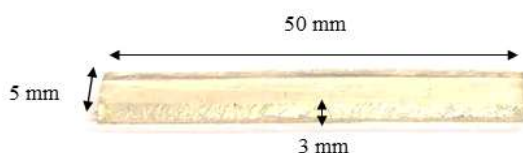
2.3.1 Příprava zkušebních vzorků na ocelové panely

Připravené formulace nenasyčené polyesterové pryskyřice byly aplikovány na ocelové panely třídy 11 o rozměrech 102 x 51 x 0,8 mm pro stanovení mokré, suché adheze a testu chemické odolnosti. Ocelové panely o rozměrech 215 x 45 x 1 mm byly použity pro fyzikálně-mechanické zkoušky. Panely bylo nutné před aplikací zbavit nečistot a odmastit chloroformem. K nanášení formulace na substrát bylo použito pravítko o šířce štěrbiny 150 μm při teplotě 23 ± 2 °C a relativní vlhkosti vzduchu 50 ± 5 %. Za těchto podmínek byly připravené vzorky na ocelových panelech ponechány kondicionovat dle ČSN EN 23270 [93]. Takto připravené zkušební vzorky byly následně dotvrzeny v sušárně, a to v režimu 50 °C-1h-70 °C-1h-90 °C-1h. Poté byla sušárna vypnuta a dotvrzené vzorky v ní byly ponechány do druhého dne.

2.3.2 Příprava zkušebních vzorků ve formě odlitků

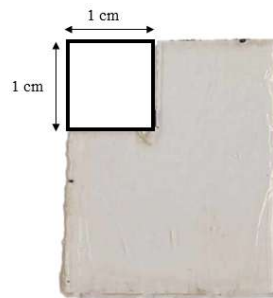
Pro studium vlivu použitého urychlovače na fyzikálně-mechanické vlastnosti, byly připravené a již iniciované formulace vloženy do centrifugy (1000 ot. / min.; 2 min.). Tím byla formulace odvzdušněna, což bylo žádoucí před vlastním litím vzorků. Tím byl minimalizován vznik defektů u odlévaných vzorků. Připravené formulace nenasyčené polyesterové pryskyřice byly odlévány do silikonové formy. Tyto naplněné formy byly následně dotvrzeny v sušárně v režimu 50 °C-1h-70 °C-1h-90 °C-1h. Sušárna byla po skončení režimu vypnuta a dotvrzené vzorky v ní byly ponechány do druhého dne. Vzorky byly odlévány do tvaru kvádru, tzv. psí kosti a válce.

Vzorky ve tvaru kvádru (**Obrázek 3**) o rozměrech 50 x 5 x 3 mm byly použity k testování dynamické termomechanické analýzy (DMA), pro ohybovou zkoušku a rázovou houževnatost dle Charpy.



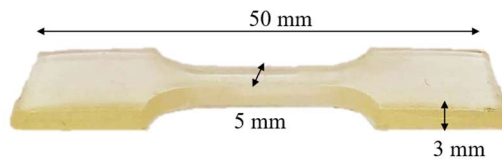
Obrázek 3: Reálný odlitý vzorek ve tvaru kvádru s rozměry

Vzorky ve tvaru kvádru (Obrázek 4) o rozměrech 3 x 4 x 0,2 cm byly následně rozřezány na dílčí čtverce o rozměrech 1 x 1 cm, které byly použity k testování absorpce vody.



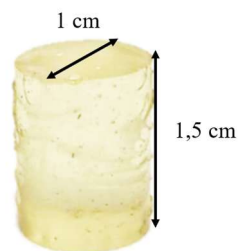
Obrázek 4: Vzorek ve tvaru kvádru s označeným dílčím čtvercem určeným k testování absorpce vody

Vzorky ve tvaru tzv. psí kosti (Obrázek 5) o rozměrech 50 x 3 x 5 mm byly použity k testování pevnosti v tahu a ohybu.



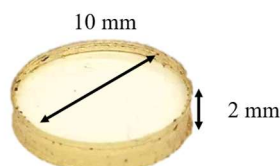
Obrázek 5: Reálný vzorek ve tvaru tzv. psí kosti

Vzorky ve tvaru válce (Obrázek 6) o rozměrech 1,5 x 1 cm byly použity k testování tlaku.



Obrázek 6: Vzorek ve tvaru válce pro zkoušku tlakem

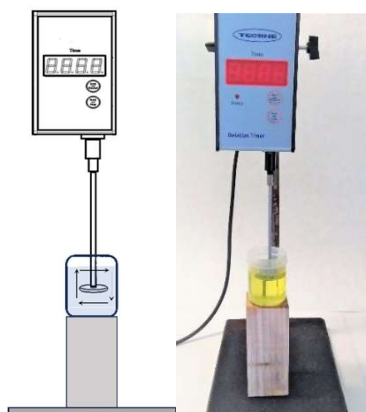
Vzorky ve tvaru válce (**Obrázek 7**) o rozměrech 10 x 2 mm byly připraveny odlitím formulace do připraveného kruhu, který byl podložen mikroskopickým sklíčkem a po odlití vzorku byl také sklíčkem přikryt. Takto připravené válce byly použity pro testování termomechanické analýzy (TMA).



Obrázek 7: Vzorek ve tvaru válce pro testování TMA

2.3.3 Stanovení doby gelace

Doba gelace byla stanovována na připravených formulacích s různými typy urychlovačů na základě normy ISO 2535 [94]. Do formulace o 40 g byl přidán iniciátor v množství odpovídajícímu doporučenému poměru (339 μ l). Následně byla formulace s iniciátorem promíchávána skleněnou tyčinkou po dobu 30 sekund. Stanovení doby gelace probíhalo na přístroji pro měření doby gelace: Gelation Timer GT-5 (Cole-Parmer, Velká Británie), jehož součástí je píst z nerezové oceli o velikosti 22 mm. Přístroj byl spuštěn ve stejném okamžiku, jako byl do připravené formulace přidán iniciátor a tím se tedy jednalo o počátek experimentu. Po vmíchání iniciátoru do připravené formulace byl kelímek s formulací přiložen k pístu tak, aby rozšířená část pístu byla ve své největší délce ponořena do formulace s centimetrovým odstupem od dna kelímku. Výstupem stanovení doby gelace byl čas potřebný k tomu, aby definovaná směs (pryskyřice, urychlovač a iniciátor) dosáhla při teplotě okolí (od 18 °C do 30 °C) viskozity 50 Pa.s (což je hodnota obecně přijímaná za viskozitu odpovídající stavu gelu).



Obrázek 8: Schéma aparatury pro měření doby gelace

2.3.4 Vytvrzovací charakteristika

Vytvrzovací charakteristika byla stanovována na připravených formulacích s testovanými typy urychlovačů. Do formulace o 15 g byl přidán iniciátor v množství, které je doporučené výrobcem (127 μ l). Doba, kdy byl přidán iniciátor do formulace je považována za počátek měření experimentu. Iniciátor byl vmícháván do formulace skleněnou tyčinkou po dobu 30 sekund. Skleněná lékovka s vmíchaným iniciátorem byla následně vložena do termicky izolované soustavy viz **Obrázek 9**. Pro sledování vytvrzovacího procesu byl využit multifunkční měřicí přístroj Testo 435 (Testo, Německo) s termočlánkem typu K ($t_g = 7$ s) jako ponorná sonda pro monitoring teploty během vytvrzování uvnitř soustavy.



Obrázek 9: Schéma izolované soustavy

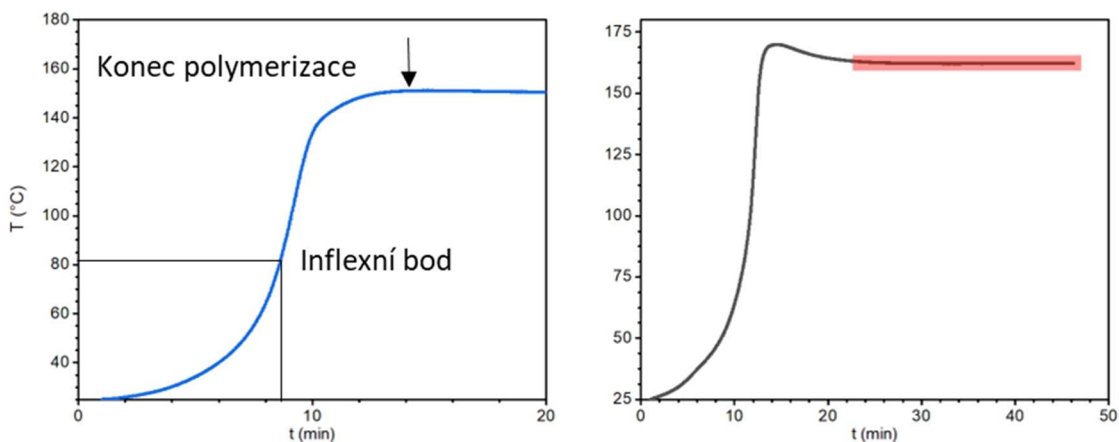
Vytvrzovací charakteristika byla stanovována v našem případě adiabaticky prostřednictvím izolované soustavy tak, aby nedocházelo k úniku tepla do okolí. V momentě dosažení maximální teploty reakce byla soustava ponechána samovolnému zchladnutí až na teplotu blíží se či rovnu laboratorní. K výpočtům byla použita zjednodušená rovnice adiabatické korekce dle Williamsovy metody [70]. **Rovnice 11.**

$$T_{corr} = T_{exp} + \int_0^t \frac{U}{c_p} U' (T_{exp} - T_0) dt$$

Rovnice 11: Adiabatická korekce dle Willsonovy metody

Díky teplotnímu čidlu bylo možné sledovat jak počáteční teplotu (T_0), tak i teplotu experimentu (T_{exp}). Parametr U' , který zahrnuje jak přenos tepla, tak i tepelnou kapacitu vzorku, byl odhadnut z lineární části grafu viz **Graf 2 b)**. Tato lineární část je vždy jasně patrná. Začátek lineární části lze očekávat po dosažení maximální teploty a následném ustálení. To nám značí, že je polymerační proces dokončen.

Po derivování naměřené křivky byl odečten i inflexní bod, který nám poskytuje informace o maximu rychlosti reakce v čase viz **Graf 2 a)**.



Graf 2:a) Obecná křivka průběhu reakce s vyznačeným inflexním bodem a koncem polymerizace.
b) Reálná křivka experimentu s vyznačenou lineární částí pro stanovení parametru U'

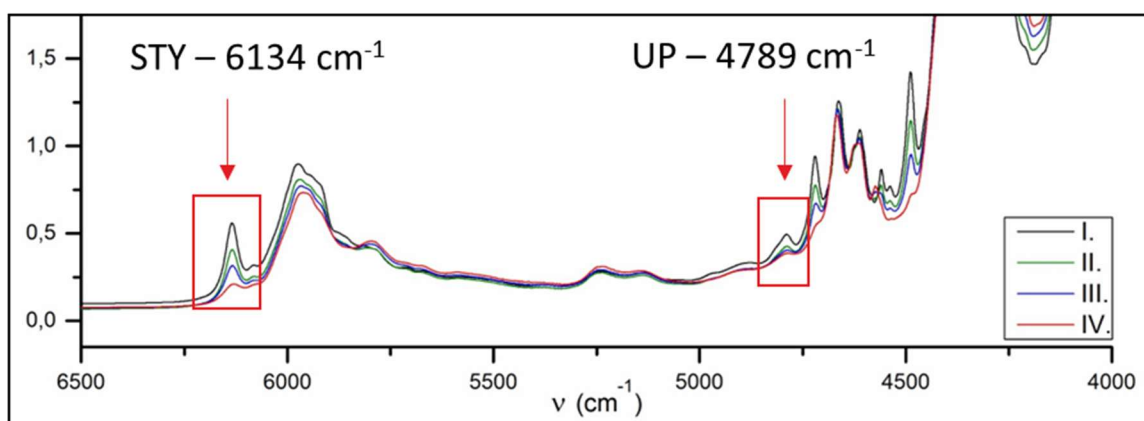
2.3.5 REAL-Time NIR spektroskopie

Metodou Real Time NIR spektroskopie byl sledován proces vytvrzení v reálném čase na přístroji Nicolet iS50 FTIR (Waltham, MA, USA). Do připravené testovací formulace o 5 g byl vmíchán MEKP (42,4 μl) skleněnou tyčinkou po dobu 15 s. Ihned na to bylo příslušné množství vzorku umístěno mezi dvě skleněná mikroskopická sklíčka mezi nimi bylo připraveno pryžové těsnění, do jehož středu byl vzorek odlit viz Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.



Obrázek 10: Postup přípravy vzorku pro měření REAL-Time NIR spektroskopie

Následně byl vložen do stojanu přímo v přístroji tak, aby záření pronikalo ideálně středem vzorku. Spektra byla sbírána každých 20 s v módu 8 skenů na spektrum při teplotě okolí. Naměřená spektra byla integrována pomocí pevné základní dvoubodové linie v oblastech 4840–4765 a 6187–6103 cm^{-1} za účelem sledování spotřeby C=C dvojných vazeb UP a STY (**Obrázek 11**). Moment, kdy byl přidán do formulace MEKP na časové škále odpovídá bodu 0.



Obrázek 11: Záznam IR spektra pro sledování konzumace C=C dvojných vazeb UP a STY

2.3.6 Měření relativní tvrdosti nátěru

Relativní tvrdost nátěrového filmu byla studována pro připravené formulace s urychlovači. Do připravené testovací formulace o 5 g byl vmíchán MEKP (42,4 µl) skleněnou tyčinkou po dobu 30 s. Následně byla takto připravená formulace aplikována na skleněné panely. Tyto panely o rozměru 200 × 100 × 4 mm byly před aplikací očištěny a odmaštěny chloroformem. Nanesení směsi na substrát bylo provedeno krabicovým pravítkem o šířce štěrbin 150 µm.

Po dotvrzení v sušárně bylo provedeno měření tvrdosti metodou König na kyvadle, dle normy ISO 1522 [95]. Metodou König je měřena sestupná intenzita amplitudy kyvadla, která se nachází v intervalu od 6° do 3°. Doba oscilace je $1,4 \pm 0,01$ s. Dochází tedy k útlumu kyvadla, které se prostřednictvím dvou kuliček dotýká zkoumaného filmu. Kuličky v průběhu měření postupně dosedají na skleněný substrát. Při této metodě jsou použity kuličky o průměru 8 mm z karbidu wolframu.

Před vlastním vzorkem je nutné změřit standardní skleněný panel, jehož doba útlumu by se měla pohybovat v intervalu 250 ± 15 s. Pokud je tento interval přesažen, je nutné nejdříve kyvadlo očistit a poté měření opakovat do doby, kdy je docíleno požadované hodnoty. Po změření standardu na počátku je možné vložit do přístroje vzorek se zaschlým filmem. Vzorek byl vyvýšen do takové polohy, aby se kuličky kyvadla dotýkaly nátěru. Poté bylo kyvadlo vychýleno na úroveň 6° a odaretováno. Tvrdost každého skleněného panelu byla měřena na třech odlišných místech. V okamžiku, kdy hrot kyvadla dosáhl amplitudy 3°, bylo měření útlumu dokončeno. Po skončení měření vzorků byl opět vložen standardní skleněný panel. Následně byla stanovena konečná hodnota standardu. Měření bylo provedeno při teplotě 23 ± 2 °C a relativní vlhkosti vzduchu 50 ± 5 %.

Byly naměřeny vždy tři hodnoty pro daný vzorek k adekvátnímu dni měření. Tyto hodnoty byly zprůměrovány, stejně jako doby útlumu pro standardní skleněný panel. Výsledná hodnota z měření vzorků byla podělena hodnotou standardu (**Rovnice 12**). Vypočtená tvrdost byla násobena stem. Jedná se tedy o relativní tvrdost H_{rel} [%].

$$H_{rel} = \frac{t_1}{t_2} \cdot 100 \text{ [%]}$$

Rovnice 12: Vztah pro výpočet relativní tvrdosti; H_{rel} – relativní tvrdost [%]; t_1 – doba útlumu kyvadla pro vzorek [s]; t_2 – doba útlumu kyvadla pro standard [s]

Měření bylo prováděno v předem určených intervalech do doby maximálně 120 dnů od aplikace nátěru na podklad. V průběhu každého měření byla zaznamenána laboratorní teplota i relativní vlhkost.

2.3.7 Suchá tloušťka

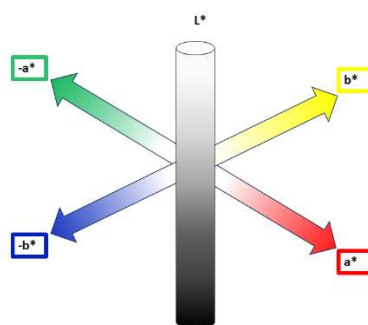
Tloušťka nátěrového filmu byla měřena po 120 dnech od nanesení nátěru na podklad. Měření bylo provedeno v souladu s normou ČSN ISO 2808 pomocí třibodového mechanického úchylkoměru [96]. Princip spočívá v přiložení měřicího přístroje na podklad za pomoci dvou kontaktních kolíků. Mezi kolíky se nachází píst, který je přikládán do předem připraveného otvoru. Tento otvor bylo nutné před měřením dokonale vyhloubit pomocí skalpelu, až na substrát. Následně bylo možné stanovit tloušťku z rozdílu polohy pístu a kolíku.

Měření bylo provedeno na dvou vyhloubených otvorech. V každém otvoru byly stanoveny tři hodnoty tloušťky filmu. Rozdíl těchto hodnot spočíval v otáčení měřicího přístroje, s těžištěm ve vyhloubeném otvoru. Stejný měřicí postup byl proveden i pro druhý otvor. Výsledné hodnoty byly následně aritmeticky zprůměrovány.

V průběhu každého měření byla zaznamenána laboratorní teplota i relativní vlhkost.

2.3.8 Barevnost

Prostřednictvím kolorimetru RM200QC (X-Rite, USA) byly měřeny barevné odchylky aplikovaných a vytvrzených nátěrů na skleněných panelech od stanovených standardů



. **Obrázek 12:** XYZ; *L – světlost měřené tenké vrstvy; **a*** – barevná škála od zelené v záporných hodnotách po červenou v kladných; **b*** – barevná škála od modré v záporných hodnotách po žlutou v kladných

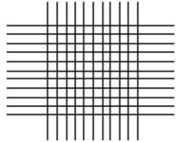

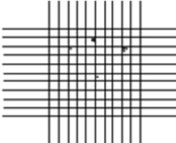



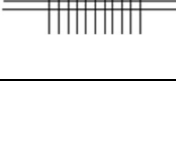

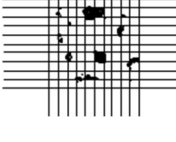
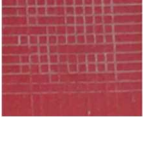


Pro vzorky na skleněných panelech byl stanoven jako standard samotný skleněný panel umístěný na bílé podložce, která byla pro všechny vzorky stejná. Výsledky měření byly vyjádřeny opět v barevném prostoru CIELAB se standardním osvětlením D65 a pozorovatelem při 10°. Výsledná data jsou uváděna jako střední hodnoty \pm směrodatná odchylka.

2.3.9 Stanovení adheze k podkladu

Mřížková zkouška stanovuje přilnavost nátěru k podkladu. Měření bylo provedeno na skleněných a ocelových panelech. Testování na skleněných panelech bylo provedeno po 120 dnech od aplikace nátěru a jeho vytvrzení. Testování na ocelových panelech bylo provedeno po 4 dnech od aplikace nátěru a vytvrzení. Každý vzorek byl z poloviny ponořen do destilované vody po dobu 24 hodin. Po uplynutí této doby byla z vzorku jemně osušena přebytečná voda a na této části byla provedena zkouška mokré adheze tzv. „cross cut test“.

Standardním postupem byla stanovena i suchá adheze v druhé polovině vzorku, který do vody ponořen nebyl. Pro stanovení mokré i suché adheze byl použit nůž s jedenácti břity, které byly s 1 mm rozestupem. Nůž byl přiložen k nátěru pod úhlem 45° dle doporučení výrobce. Následně byly provedeny dva po sobě jdoucí řezy, přičemž druhý řez byl veden kolmo na původní. Vznikla tedy mřížka, jejíž hloubka by měla dosahovat na úroveň podkladu. Následně byla ustříhnuta páska o délce přibližně 7,5 cm. Její střed byl umístěn přímo na mřížku a mírným tlakem zafixován. Páska byla odstraněna odtržením. Dle normy [97] byla přilnavost filmu vyhodnocena. Vyhodnocení probíhalo dle předloženého standartu viz **Tabulka 2**.

Tabulka 2: Vyhodnocení a klasifikace mřížkového testu

Vzhled	Příklad	Popis	Klasifikace
		Hrany řezu jsou hladké, žádný čtverec mřížky není poškozen.	5B
		Održeny jsou pouze malé části do poškození plochy 5 %.	4B
		Film je odtržen zejména podél okrajů a průsečíků řezů. Održená plocha činí 5–15 % mřížky.	3B
		Film je odtrháván podél okrajů a dílčích čtverců. Održená plocha činí 15–35 % mřížky.	2B
		Film je odtrháván podél okrajů v pásech. Održená plocha činí 35–65 % mřížky.	1B
		Film je odtrhnut z větší části, než je 65 %.	0B

2.3.10 Test chemické odolnosti vůči ethylmethyketonu (MEK)

Zkouška testu chemické odolnosti byla provedena na skleněných a ocelových panelech v souladu s normou ASTM D4752-10 [98]. Testování na skleněných panelech bylo provedeno přibližně po 120 dnech od aplikace nátěru a následném vytvrzení nátěru. Testování na ocelových panelech bylo provedeno přibližně po 4 dnech od aplikace nátěru a následném vytvrzení. Každý vzorek byl z poloviny ponořen do destilované vody po dobu 24 hodin. Po uplynutí této doby byla z vzorku jemně odstraněna přebytečná voda a na této části byl provedena zkouška chemické odolnosti, která byla stanovena i na druhé polovině vzorku, který do vody ponořen nebyl.

K měření byly použity vatové tyčinky, které byly namáčeny do MEK. Pomocí vatové tyčinky byl MEK nanesen na studovaný film prostřednictvím dvoj tahů, které byly provedeny v celé šířce panelu. Doba trvání jednoho dvoj tahu odpovídala přibližně 1 s, přičemž vždy po deseti dvoj tazích byl MEK na vatovou tyčinku doplněn.

MEK test byl stanovován do 50-ti dvoj tahů, jak uvádí norma. Po uplynutí této doby bylo místo aplikace MEK vyhodnoceno dle

Tabulka 3, a to jak vizuálně, tak i hmatem. V případě, že k odhalení substrátu došlo dříve, než po uplynutí doby 50-ti dvoj tahů (50 s), byl odečten daný čas v sekundách, který se rovnal počtu provedených dvoj tahů. Jako výsledek je považován stupeň chemické odolnosti, doplnění o počet dvoj tahů, při kterých bylo tohoto stupně dosaženo.

Tabulka 3: Stupnice pro hodnocení chemické odolnosti

Stupeň chemické odolnosti	Popis
5	Žádný vliv na povrch
4	Pozorováno rozleštění povrchu filmu
3	Možnost tvorby prohlubní a hrbolů filmu
2	Zřetelné prohlubně a hrboly filmu
1	Výrazná deformace filmu bez penetrace na skleněný podklad
0	Penetrace na skleněný podklad

2.3.11 Termomechanická analýza

Princip termomechanické analýzy (TMA) spočívá ve sledování výšky vzorku studovaného materiálu v závislosti na čase, teplotě a vložené síle. Prostřednictvím TMA lze stanovit teplotu skelného přechodu (T_g), bod tání (T_m) i koeficient tepelné roztažnosti (α).

V našem případě byly teploty skelného přechodu stanovovány na zkušebních vzorcích ve tvaru válce. Tyto vzorky byly předem odlity a dotvrzeny při pokojové teplotě po dobu dvou týdnů. Měření probíhalo na přístroji TMA CX04R (RMI, Česká republika). Pro měření zkušebních vzorků byl zvolen vhodný teplotní režim (-20 °C – 180 °C) se zatížením 50 mN,

Vyhodnocení spočívalo v tom, že ze dvou bodů křivky byly vedeny tečny z kaučukovité oblasti a sklovité oblasti, jejichž průsečík udává právě teplotu skelného přechodu.

2.3.12 Dynamická termomechanická analýza

Metoda dynamické termomechanické analýzy (DMA) využívá namáhání vzorku definovanou silou a monitoruje deformační odezvy za různých podmínek. V případě, že má mechanické namáhání průběh sinusoidy, jedná se o klasickou dynamickou analýzu. Výsledné napětí a deformace odhalují, jak se modul pružnosti a ztrátový úhel mění v závislosti na čase, frekvenci síly, teplotě nebo velikosti deformace. Z naměřených dat lze určit klíčové vlastnosti materiálu, jako je teplota skelného přechodu (T_g), ztráty v materiálu (tlumící schopnosti), stupně krystalizace míra orientace. Měření bylo prováděno na zařízené DMA DX04T (RMI, Česká republika).

Vzorek byl pevně upnut na ramena, která na vzorek působí kmitavými silami. Následně je měřena odezva materiálu na napětí, kterému je periodicky vystavován. Výstupem měření jsou dvě sinusoidy, z nichž jedna odpovídá amplitudové síle a druhá odezvě materiálu. U sinusoidy odpovídající materiálové odezvě nastává posun o hodnotu fázového úhlu δ a ztrátového faktoru ($\tan \delta$). Pokud je materiál ideálně elastický, poté je ztrátový faktor nulový. Je to z toho důvodu, že jejich materiálová odezva je rovna aplikované síle. Opakem je zcela plastický materiál, který má nekonečně velký ztrátový faktor. Není schopen materiálové odezvy a fázový faktor je tak roven $\delta = 90^\circ$.

Jako měřicí mód byl zvolen „ohyb“. Z grafické závislosti modulu pružnosti a ztrátového faktoru na teplotě lze vypočítat dvě komponenty komplexního dynamického modulu:

E' - Reálná složka (tzv. elastický modul)

$$E'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos \delta$$

Rovnice 13: Vzorec pro výpočet reálné složky; σ_0 - amplituda napětí, ε_0 - amplituda deformace, δ - ztrátový úhel

E'' - Imaginární složka (tzv. ztrátová složka)

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin \delta$$

Rovnice 14: Vzorec pro výpočet imaginární složky; σ_0 - amplituda napětí, ε_0 - amplituda deformace, δ - ztrátový úhel

Komplexní *modulus* je následně získán součtem těchto dvou dílčích komponent:

$$E = E' + E''$$

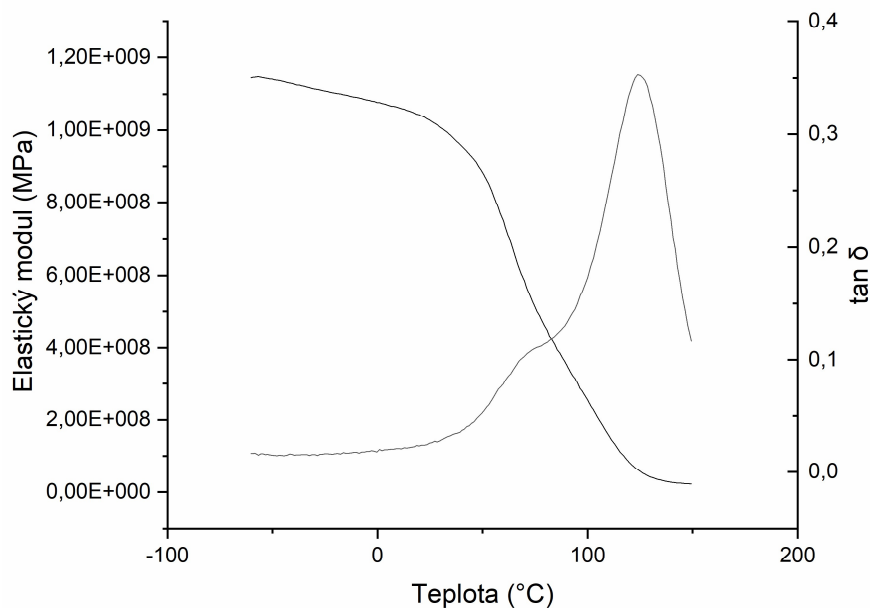
Rovnice 15: Vzorec pro výpočet komplexního modulu

Mechanický ztrátový činitel poskytuje informaci o schopnosti materiálu přicházet o energii, na rozdíl od komplexního modulu, který popisuje, jak je materiál schopný vracet nebo uchovávat energii.

$$\tan \delta = E''/E'$$

Rovnice 16: Výpočet ztrátového činitele

Měření probíhalo v teplotním režimu od -60 °C až do 250 °C, kdy bylo vždy dosaženo lineárního ukončení měření. Teplotní režim se skládal z několika kroků. Nejdříve byl vzorek z laboratorní teploty ochlazen prostřednictvím kapalného dusíku na teplotu -60 °C rychlostí 10 °C/min. Při této teplotě setrval po dobu 10 minut. Následovalo ohřátí na teplotu 250 °C rychlostí 3 °C/min. Poté bylo měření ukončeno a vzorek nechán volně zchladnout na teplotu okolí.



Graf 3: Ilustrační graf z výsledků dynamické termomechanické analýzy

Z výsledných křivek byla odečtena teplota skelné transformace. Tu je možné odečíst dvěma způsoby. V našem případě byl odečet z maxima funkce $\tan \delta$, kde je odečet jasnější. V případě potřeby definovat oblast použitelnosti materiálu je výhodnější použít zlom na křivce E' , kdy jsou vedeny směrnice tečen, jejichž průsečík udává požadovanou T_g . Tak je získána sice nižší hodnota, ale výhodou pro další použití může být, že materiál se v této oblasti ještě nedeformuje.

Z lineární části křivky $\tan \delta$ byla odečtena hodnota, která náležela pro 200 °C. Tato hodnota byla dále využita pro výpočet hustoty sítě, který byl počten následujícím způsobem:

$$\text{Síťová hustota} = \frac{E}{3RT}$$

Rovnice 17: Vzorek pro výpočet síťové hustoty; G' - hodnota modulu odečtená při 200°C; R - molární plynová konstanta [J/mol.K]; T - absolutní teplota [K]

2.3.13 Absorpce vody

Stanovení absorpce vody, bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN ISO 62 [99]. Zhotovená tělíska o rozměrech 1 x 1 cm byla sušena v sušárně při $50 \pm 2^\circ\text{C}$, až do jejich konstantní hmotnosti, která byla zaznamenána jako m_1 . Následně byla ponořena do destilované

vody o laboratorní teplotě. Změna hmotnosti testovaných tělísek byla zaznamenávána v časové ose: 1, 10, 30, 60, 120 dnů. Při vyjmutí tělíska z vody, byla přebytečná voda z povrchu opatrně osušena a následně tělísko zvaženo na analytických vahách. Získaná hodnota byla zaznamenána jako m_2/X , kde X značí dobu, po kolika dnech je tělísko měřeno od prvního ponoření do destilované vody. Výsledný výpočet pro stanovení absorpce vody se řídí dle vzorce:

$$C_{Abs.} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \%$$

Rovnice 17: Rovnice pro výpočet absorpce vody; m_1 - hmotnost testovaného tělíska (mg) po počátečním vysušení a před ponořením; m_2 - hmotnost testovaného tělíska (mg) po ponoření

V případě stanovení finální absorpce vody, tedy po 120 dnech, se výsledný výpočet řídí následujícím vzorcem:

$$C_{Abs.} = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \times 100 \%$$

Rovnice 18: Rovnice pro výpočet finální absorpce vody; m_1 - hmotnost testovaného tělíska (mg) po počátečním vysušení a před ponořením; m_2 - hmotnost testovaného tělíska (mg) po ponoření; m_3 - hmotnost testovaného tělíska (mg) po ponoření a finálním vysušení

Testovány byly vždy tři vzorky od každé formulace. Následně byl vypočten průměr z těchto testovaných vzorků spolu se směrodatnou odchylkou. Výsledek je dle **Rovnice 18** uváděn v hmotnostních procentech.

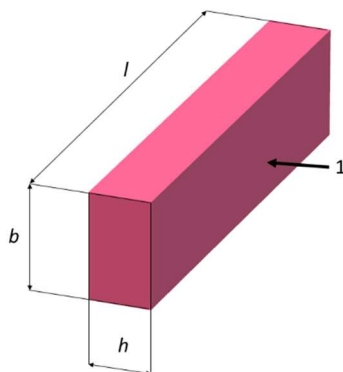
2.3.14 Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy

Metoda stanovení rázové houževnatosti podle Charpy je založena na principu měření rázové energie potřebné k přeražení zkušebního tělesa bez vrubu, vztažená na původní průřez zkušebního tělesa vyjádřená v kJ/m^2 **Rovnice 19**. Stanovení probíhalo v souladu s normou ČSN EN ISO 179 – 1 a 179 – 2 [100,101].

$$a_{CU} = \frac{W}{hb}$$

Rovnice 19: Rovnice pro výpočet rázové houževnatosti metodou Charpy

Typ zkušebních tělísek byl dle normy 2b, tudíž rozpětí čelistí činilo 40 mm. Zkušební tělesa byla testována v počtu 10 vzorků. Pokud ale variační koeficient byl nižší než 5 %, stačilo otestovat 5 tělísek, což bylo minimum.



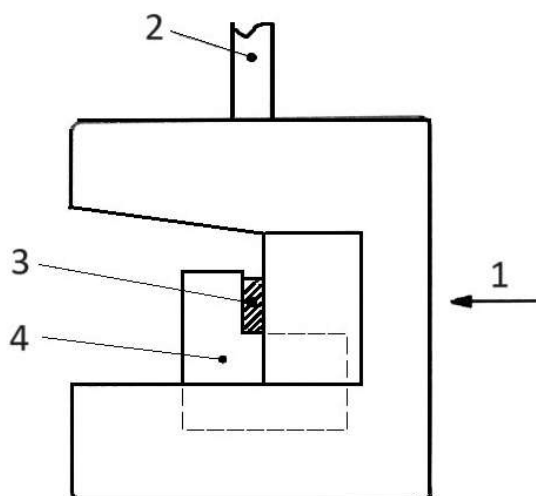
Obrázek 13: Model testovaného tělesa pro stanovení rázové houževnatosti podle Charpy; l – délka (mm); b – šířka (mm); h – výška (mm); I – směr rázu

Vlastní zkouška probíhala tak, že se nejdříve změřila výška (h) a šířka (b) ve středu zkušebního tělesa $\pm 0,02$ mm viz **Obrázek 13**. Naměřené hodnoty byly zadány do systému přístroje. Rázové kyvadlo bylo zvednuto do předepsané výšky a zajištěno. Testované těleso bylo následně umístěno do předem nastaveného rozpětí čelistí, a to tak, aby břit rázového kyvadla dopadl do středu zkušebního tělesa. Poté bylo rázové kyvadlo uvolněno. Z displeje přístroje byla zaznamenána rázová energie absorbovaná zkušebním tělesem.

Zkouška spočívala v umístění zkušebního tělesa na podpěru tak, aby bylo vodorovně ve směru rázu kyvadla. Směr rázu je následně veden středem mezi podpěrami. Zkušební těleso bylo takto ohýbáno vysokou, nominální konstantní rychlostí. **Obrázek 14** znázorňuje metodu rázu na širší stranu.

Vyhodnocení zahrnovalo i stupeň přeražení. Ty mohou být následující:

- C** úplné přeražení; přeražení, při kterém je zkušební těleso rozděleno na dva a více kusů
- H** kloubové přeražení; neúplné přeražení, kdy obě části zkušebního tělesa drží pohromadě pouze tenkou obvodovou vrstvou v podobě kloubu bez zbytkové tuhosti
- P** částečné přeražení; neúplné přeražení, které nesplňuje definici kloubového přeražení
- N** nepřeraženo; případ, kdy nedojde k přeražení a zkušební těleso je pouze ohnuto a protlačeno mezi podpěrami, což je někdy doprovázeno zbledením zkušebního tělesa



Obrázek 14: Metoda rázu na širší stranu dle Charpy; 1 - směr rázu; 2 - tyč rázového kyvadla; 3 - zkušební těleso; 4 - podpěra

2.3.15 Stanovení tahových vlastností

Zkouška byla provedena podle normy ČSN EN ISO 527-1 [102] na trhacím zařízení Shimadzu AGS-X (Shimadzu Corp., Japan), a to na předem odlitých a vytvrzených zkušebních tělískách tvaru tzv. „psí kosti“. Měření bylo provedeno při teplotě 23 ± 2 °C a relativní vlhkosti vzduchu 50 ± 5 %.

Princip zkoušky spočívá v protahování tělesa ve směru hlavní podélné osy o konstantní zkušební rychlosti. Měření probíhá do porušení vzorku nebo do okamžiku, kdy napětí (zatížení) nebo deformace (prodloužení) dosáhlo zvolené hodnoty.

Zkušební tělesa byla testována v počtu minimálně 5 kusů. Nejdříve byly u každého tělesa změřeny jeho rozměry výška (h) a šířka (b) ve středu zkušebního tělesa $\pm 0,02$ mm. Naměřené hodnoty byly zadány do systému přístroje. Dále bylo nastaveno rozpětí čelistí, které v našem případě bylo 40 mm. Následně bylo těleso vloženo do čelistí přístroje. Čelisti musejí být rovnoměrně a pevně utažené, aby nedošlo k vyklouznutí zkušebního tělesa a také pohybu čelistí v průběhu zkoušky. Na druhou stranu upínací tlak nesmí způsobit zlomení či rozmačkání zkušebního tělesa. Z výsledných dat bylo zjištěno napětí při přetržení, maximální napětí, síla při přetržení, maximální síla, protažení při přetržení a maximální protažení.

Napětí lze vypočítat dle rovnice:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Rovnice 20: Rovnice pro výpočet napětí; σ - hodnota příslušného napětí (MPa), F - příslušná naměřená síla (N); A - počáteční průřez zkušební tělesa (mm^2)

Modul pružnosti v tahu

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

Rovnice 21: Výpočet modulu pružnosti v tahu; σ_1 - napětí (MPa) měřené při hodnotě poměrného prodloužení $\varepsilon_1 = 0,05 \%$ a σ_2 je napětí (MPa), měřené při hodnotě poměrného prodloužení $\varepsilon_1 = 0,25 \%$.

2.3.16 Stanovení ohybových vlastností

Zkouška ohybových vlastností materiálu byla provedena podle normy ČSN EN ISO 178 na trhacím zařízení Shimadzu AGS-X (Shimadzu Corp., Japan), a to na předem odlitých a vytvrzených tělískách tvaru hranolu. Měření bylo provedeno při teplotě $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti vzduchu $50 \pm 5 \%$.

Princip zkoušky spočívá v tom, že těleso umístěné na dvou podpěrách je prohýbáno trnem při konstantní rychlosti. Trn působí přímo uprostřed rozpětí podpěr, a to tak dlouho, dokud se zkušební těleso nezlomí na svém vnějším povrchu nebo dokud není dosaženo maximální deformace (5 %). Během zkoušky je zaznamenávána síla, která působí na zkušební těleso a také jeho průhyb.

Vlastní zkouška probíhala na zkušebních tělesech o rozměrech 50 x 3 x 5 mm. Zkušební tělesa byla testována v počtu minimálně 5 kusů. Nejdříve byly u každého tělesa změřeny jeho rozměry výška h a šířka b ve středu zkušební tělesa $\pm 0,02 \text{ mm}$. Naměřené hodnoty byly zadány do systému přístroje. Dále bylo nastaveno rozpětí čelistí, které v našem případě bylo 40 mm. Následně bylo těleso umístěno na obě podpěry kolmo k zatěžovacímu trnu. Rychlost křížové hlavy byla nastavena na 1 mm/min. Z výsledných dat bylo zjištěno napětí při porušení, maximální napětí, síla při porušení, maximální síla a průhyb při přetržení. Dále byl určen také Youngův modul pružnosti a deformace ohybem.

Deformace ohybem byla vypočtena dle **Rovnice 22:**

$$\varepsilon_f = \frac{6sh}{L^2}$$

Rovnice 22: Výpočet deformace ohybem; ε_f - deformace ohybem, s - průhyb (mm), h - výška zkušební tělesa (mm), L - rozpětí (mm)

Výpočet deformace ohybem je dále využit ve výpočtu pro modul pružnosti v ohybu viz **Rovnice 23:**

$$s_i = \frac{\varepsilon_{fi} L^2}{6h}$$

Rovnice 23: Výpočet modulu pružnosti v ohybu; S_i - jeden průhyb (mm), ε_{fi} - deformace ohybem, L - rozpětí (mm), h - výška zkušební tělesa (mm)

Pro modul pružnosti v ohybu platí **Rovnice 24:**

$$E_f = \frac{\sigma_{12} - \sigma_{11}}{\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11}}$$

Rovnice 24: Výpočet modulu pružnosti v ohybu; E_f - modul pružnosti v ohybu; σ_{11} - napětí v ohybu (MPa), měřené při průhybu s_1 ; σ_{12} - napětí v ohybu (MPa), měřené při průhybu s_2

2.3.17 Stanovení vlastností materiálu v tlaku

Zkouška vlastností materiálu v tlaku byla provedena podle normy ČSN EN ISO 604 na trhacím zařízení Shimadzu AGS-X (Shimadzu Corp., Japan), a to na předem odlitých a vytvrzených zkušebních tělískách. Měření bylo provedeno při teplotě 23 ± 2 °C a relativní vlhkosti vzduchu 50 ± 5 %.

Princip zkoušky spočívá ve stlačování testovaného tělesa podél své hlavní osy stálou rychlostí, a to až do porušení nebo do okamžiku, kdy dochází k zatížení nebo zkrácení délky dosáhne předem definované hodnoty. Během zkoušky je zaznamenávána závislost napětí – poměrné stlačení.

Vlastní zkouška probíhala na zkušebních tělesech tvaru válce o rozměrech 1,5 x 1 cm. Zkušební tělesa byla testována v počtu minimálně 5 kusů. Nejdříve byly u každého tělesa změřeny jeho rozměry šířka h a průměr ± 1 %. Naměřené hodnoty byly zadány do systému přístroje. Dále bylo nastaveno rozpětí čelistí, které v našem případě bylo 40 mm. Následně bylo

těleso vloženo mezi tlačné desky tak, aby se nacházelo přímo ve středu desek. Je nutné, aby se koncové plochy zkušebního tělesa právě dotýkaly tlačných desek. Rychlost křížové hlavy byla nastavena na 1 mm/min. Z výsledných dat bylo zjištěno napětí při stlačení, maximální napětí, síla při stlačení, maximální síla a stlačení při max. napětí. Dále byl určen také modul pružnosti v tlaku a deformace při stlačení.

Napětí lze vypočítat dle rovnice obdobně jako v případě tahových vlastností viz **Rovnice 20**. Shodný je i výpočet modulu pružnosti viz **Rovnice 21**

2.3.18 Extrahovatelný podíl

Extrahovatelný podíl (sol) byl stanovován na základě normy ČSN EN ISO 6427 pomocí extrakce v tetrahydrofuranu [103]. Připravené odlitky ve formě hranolů byly nejdříve nalámány na menší kousky, které byly následně rozemlety v laboratorním mlýnku A 10 basic (IKA, Německo) při 25 000 ot. po dobu 2 minut. Množství 1 gramu tohoto jemně namletého vzorku bylo převedeno do Erlenmeyerovy baňky a bylo přidáno 30 ml tetrahydrofuranu. Takto připravený vzorek s magnetickým míchadlem byl ponechán 24 hodin na magnetické míchačce. Po uplynutí této doby byl vzorek zfiltrován a třikrát promyt opět tetrahydrofuranem. Po přefiltrování byl vzorek sušen při 50 °C do konstantní hmotnosti, poté byl zvážen. Dle **Rovnice 25** byl vypočten obsah solu v hm. %. U každé formulace byly vždy provedeny minimálně dvě měření.

$$sol (\%) = \left(1 - \frac{m_{E1}}{m_{E0}}\right) \cdot 100$$

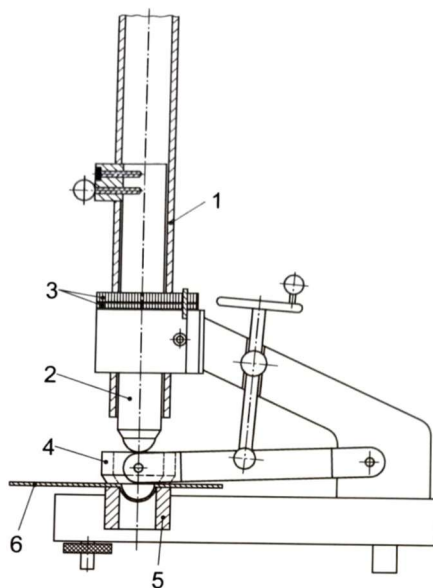
Rovnice 25: Výpočet obsahu sol ve vzorku; m_{E0} , je hmotnost vzorku před extrakcí [g]; m_{E1} , je hmotnost vzorku po extrakci [g]

Výsledek je uváděn jako průměrný obsah gelu v procentech pro daný vzorek, spolu se směrodatnou odchylkou (variační koeficient).

2.3.19 Zkouška rychlé deformace

Zkouška byla provedena podle normy ČSN EN ISO 6272 [104] na Přístroji na stanovení odolnosti úderem 1615 (Elcometer, Anglie). a to na ocelových panelech se zkoumanými nátěrovými filmy. Měření bylo provedeno při teplotě 23 ± 2 °C a relativní vlhkosti vzduchu 50 ± 5 %. Metoda viz **Obrázek 15**, spočívala v hodnocení nátěrového filmu vůči praskání a odlupování od podkladu ocelových panelů při deformaci padajícím závažím.

Toto závaží o hmotnosti 1 kg bylo spuštěno volným pádem na připevněný ocelový panel s aplikovaným vytvrzeným nátěrem. Konec závaží tvořila polokoule o průměru 20 ± 1 mm. Tuto zkoušku lze provést s natřenou stranou vzorku obrácenou buď vzhůru (proti padajícímu závaží), nebo dolů (směrem od závaží a úderníku). Postupně je zvětšována vzdálenost, ze které závaží padá. Výsledkem zkoušky je výška volného pádu závaží v cm, při kterém došlo k výraznému poškození nátěrového filmu. Toto popraskání je viditelné pomocí lupy.

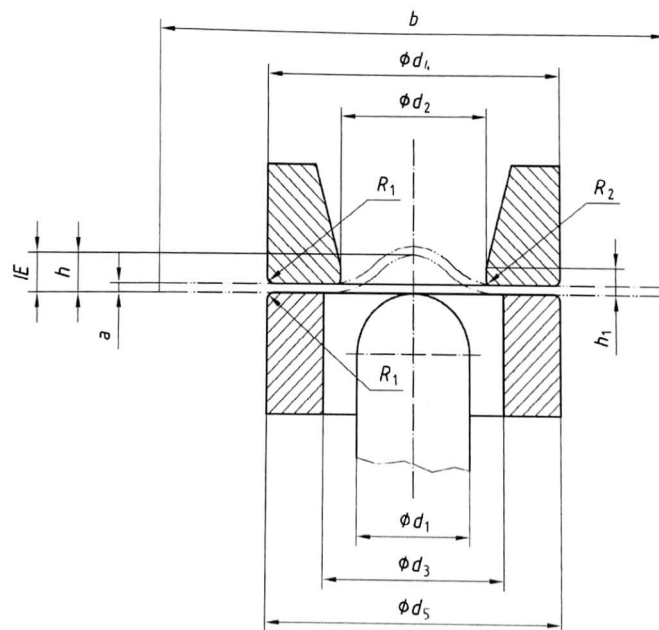


Obrázek 15: Zkušební zařízení; 1- vodící tubus; 2- padající závaží; 3- zarážky; 4- upínací závaží; 5- matrice; 6- zkušební vzorek [104]

2.3.20 Zkouška hloubením podle Erichsena

Zkouška byla provedena podle normy ČSN ISO 20482 na Erichsenově přístroji pro stanovení odolnosti hloubením (ERICHSEN, Německo) a to na ocelových panelech se zkoumanými nátěrovými filmy [105]. Měření bylo provedeno při teplotě 23 ± 2 °C a relativní

vlhkosti vzduchu $50 \pm 5 \%$. Nejprve byl ocelový plech pevně upevněn do mezikruží mezi přidržovač a raznici. Samotné nastavení spočívalo ve vtláčování razníku ve tvaru koule (průměr 20 mm) do upevněného ocelového panelu. Proces této medy je zobrazen na **Obrázek 16**. Razník se rovnoměrně posouvá do středu panelu a vytváří prohloubení. Při vtláčování bylo hodnoceno, zda dochází v místě ohybu k poškození nebo ztrátě přilnavosti nátěru. Poškozením se rozumí vznik viditelné jedné či více trhlin, a to v celé tloušťce zkoušeného materiálu. Měření bylo prováděno až do maxima vtláčení tažníku (12 mm), pokud nedošlo v průběhu vtláčování ke vzniku viditelných trhlin.



Obrázek 16: Náčrt přístroje pro zkoušku hloubením dle Erichsena [105]

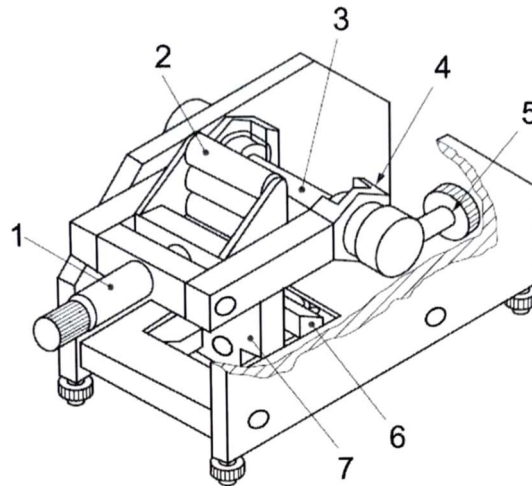
2.3.21 Zkouška ohybem

Zkouška byla provedena podle normy ČSN EN ISO 1519 [106] na přístroji pro stanovení odolnosti ohybem 1506 (Elcometer, Anglie), a to na ocelových panelech se zkoumanými nátěrovými filmy. Měření bylo provedeno při teplotě $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti vzduchu $50 \pm 5 \%$. Zkouška byla provedena na zkušebním zařízení typu 2 viz **Obrázek 17**, jak uvádí norma.

Vzorek je umístěn mezi ohýbací část a trn a zároveň mezi tlačnou opěru a upínací čelist a to tak, aby strana se zkoušeným vzorkem byla odvrácena od trnu. Vzorek je poté v této poloze upevněn upínací čelistí. Vlastní ohýbání je prováděno zvedáním šroubovacího držadla konstantní rychlostí, tak aby bylo docíleno ohybu o $180 \text{ }^\circ\text{v}$ průběhu 1 až 2 s. Vyhodnocení

spočívalo v tom, že se zjišťovalo, zda nátěr praskl, popřípadě zda došlo k oddělení nátěru od podkladu.

Při této zkoušce byla použita sada válcových trnů o průměru 2 a 4 mm. Výsledkem zkoušky byl průměr trnu v mm, při kterém došlo k prvnímu pozorovatelnému porušení nátěru.

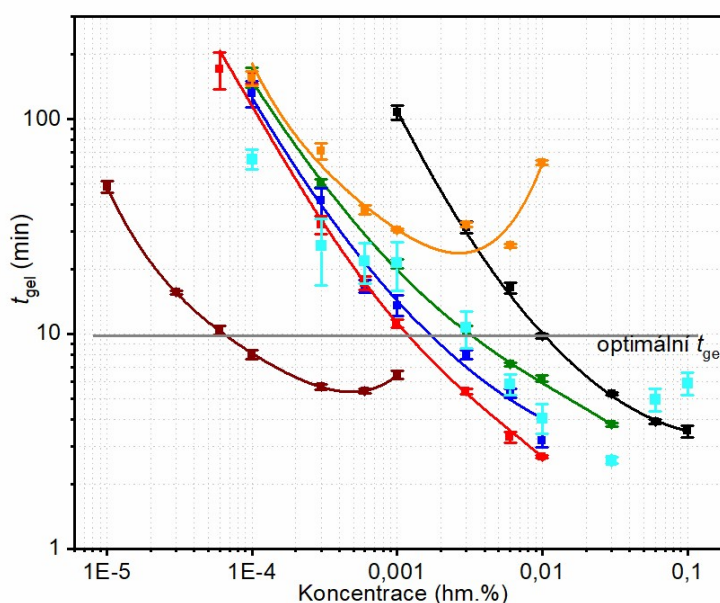


Obrázek 17: Zkušební zařízení typ 2; 1- šroubovací držadlo; 2- ohýbací část; 3- trn; 4- ložisko trnu; 5- nastavovací šroub; 6- upínací čelist; 7- tlačná opěra [106]

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

1.1. Stanovení doby gelace

Stanovení doby gelace bylo provedeno pro formulace nenasycené polyesterové pryskyřice s urychlovači na bázi Co, Fe a V. Formulace pryskyřice s urychlovačem na bázi Co sloužil jako referenční vzorek. Tento urychlovač stále patří mezi nejvíce používané urychlovače, tudíž toto porovnávání má vypovídající hodnotu o možnostech jeho nahrazení na trhu. Tento komerční urychlovač byl doporučen výrobcem, a také patří k nejdostupnějším urychlovačům. Potřeba porovnání účinků a zejména efektivity je v této oblasti nezbytná, a to z prostého důvodu. Odpoví, zda formulace založené na jiných urychlovačích dosahují obdobných výsledků, jako s urychlovačem na bázi kobaltu. Dalšími studovanými formulacemi byly pryskyřice s urychlovači na bázi železa, jelikož mnohé prameny tuto skutečnost dokládají. Tyto formulace byly porovnávány nejen s Co jako standardem, ale i navzájem mezi sebou, jelikož se jednalo o *in-house* syntetizovaný komplex, a také o komerčně dostupný produkt, který nabývá na oblibě v souladu s uplatňováním „Green Deal“. Třetí testovanou skupinou byly formulace na bázi vanadu, kde byly porovnávány mezi sebou tři *in-house* syntetizované komplexy a komerční produkt, který ale v současné době již není dostupný. Výsledky stanovení doby gelace jsou patrné z **Graf 4** [107].



Graf 4: Výsledná závislost vlivu použitého urychlovače o daných koncentracích na čase; **Co-C** (černá), **Fe-C** (hnědá), **Fe-S** (červená), **V-C** (oranžová), **V-S1** (zelená), **V-S2** (modrá), **V-S3** (tyrkysová)

Doba gelace pro formulaci s urychlovačem na bázi kobaltu (**Co-C**) byla stanovována v koncentrační řadě $0,1-1 \times 10^{-3}$ hm. % Co. Z výsledků je patrné, že optimální koncentrace je 0,01 hm. % Co jak bývá u kobaltnatého urychlovače zvykem. Při této koncentraci je dosaženo doby gelace v námi stanoveném optimálním čase, tedy 10 minut. Při koncentracích 0,1 až 0,03 hm. % Co je dosaženo velmi krátkých časů, což vypovídá o vysoké účinnosti urychlovače, avšak tato doba je příliš krátká na to, aby sloužily jako výchozí koncentrace pro další testování.

U formulace s komerčním urychlovačem na bázi železa (**Fe-C**) byla doba gelace stanovována v koncentrační řadě $1 \times 10^{-3}-1 \times 10^{-5}$ hm. % Fe, tedy v koncentracích až o dva řády nižší, než tomu bylo u standardního urychlovače na bázi kobaltu. Z výsledků doby gelace této formulace je patrné, že námi stanovená optimální doba gelace, v tomto případě $t_g=10,4$ min, je při koncentraci 6×10^{-5} hm. % Fe. V dílčí řadě $1 \times 10^{-3}-1 \times 10^{-4}$ hm. % Fe, se doby gelace pohybují od 5 do 8 minut. Zajímavé je prodloužení času u nejvyšší koncentrace 1×10^{-3} hm. % Fe, kdy došlo k prodloužení času nejspíše jevem tzv. předávkování, což by v tomto případě znamenalo, že urychlovač v takovémto množství ovlivňuje dobu gelace tím, že dochází ke zpomalení tohoto procesu.

In-house syntetizovaný urychlovač na bázi železa (**Fe-S**) byl testován v koncentrační řadě $1 \times 10^{-2}-6 \times 10^{-5}$ hm. % Fe. Z výsledků je patrné, že jako optimální koncentrace je 1×10^{-3} hm. % Fe, kdy bylo dosaženo gelace za dobu 11,2 min. Velmi krátkých časů (2,6 a 3,3 min) bylo dosaženo při koncentracích 1×10^{-2} a 6×10^{-3} hm. % Fe, ovšem tyto doby by pro další zpracování byly příliš krátké.

Při porovnání syntetizovaného a komerčního urychlovače je nutné poznamenat, že při použití komerčního urychlovače je dosaženo obecně kratších časů gelace při porovnání stejných koncentrací. Příkladem může být koncentrace 6×10^{-5} hm. % Fe, která byla zvolena jako optimální při použití komerčního urychlovače, ale formulace s užitím syntetizovaného urychlovače při této koncentraci dosahuje doby gelace téměř 3 hodin ($t=170$ min).

U formulace s komerčním urychlovačem na bázi vanadu (**V-C**) byla doba gelace stanovována v koncentrační řadě $1 \times 10^{-2}-1 \times 10^{-4}$ hm. % V. Optimální doba gelace dle našich parametrů nebyla splněna. Nejvíce se přiblížila době okolo 30 minut. Tato doba se zdá být nejvíce účinnou, jelikož se k ní blížilo několik formulací: 6×10^{-3} (25,9 min); 3×10^{-3} (32,3 min); 1×10^{-3} (30,6 min) a 6×10^{-4} hm. % V (37,9 min). U nejvyšší koncentrace se opět projevil jev tzv. předávkování.

V případě *in-house* syntetizovaného komplexu na bázi vanadu (**V-S1**) byla doba gelace stanovována v koncentrační řadě 6×10^{-2} – 1×10^{-4} hm. % V. Za optimální koncentraci lze považovat 3×10^{-3} hm. % V, která disponuje dobou gelace 8 minut. Opravdu extrémně krátké doby gelace (1,15 min) bylo dosaženo při koncentraci 3×10^{-2} hm. % V. Tato formulace prokázala svoji schopnost systému zgelovatět i při nízké koncentraci 1×10^{-4} hm. % V, kdy bylo dosaženo doby gelace přibližně 2 hodiny (131,8 min).

Formulace s dalším *in-house* syntetizovaným komplexem na bázi vanadu (**V-S2**) byla testována v koncentrační řadě 6×10^{-2} – 1×10^{-4} hm. % V. Z výsledků stanovení doby gelace je patrné, že za optimální dobu gelace lze považovat koncentraci 3×10^{-3} hm. %, jejíž doba gelace činí 10,35 min. Lze konstatovat, že v případě této formulace je dosahováno přijatelných časů pro dobu gelace v celé koncentrační řadě.

Katalytická aktivita *in-house* syntetizovaného komplexu na bázi vanadu (**V-S3**) byla studována v koncentrační řadě $0,1$ – 1×10^{-4} hm. % V. V případě výsledků doby gelace této formulace lze říci, že optimální koncentrace je 3×10^{-3} hm. % V, jejíž doba gelace činila 10,67 min. U vyšších koncentracích lze pozorovat opět jev předávkování v důsledku, kterého je doba gelace prodloužena.

Na základě podrobnější analýzy formulací s obsahem vanadu jak v syntetizované, tak i komerční formě byla vybrána koncentrace 3×10^{-3} hm. % V, ke vzájemnému porovnání. Pro zjednodušení jsou vybrané údaje znázorněny viz **Tabulka 4**.

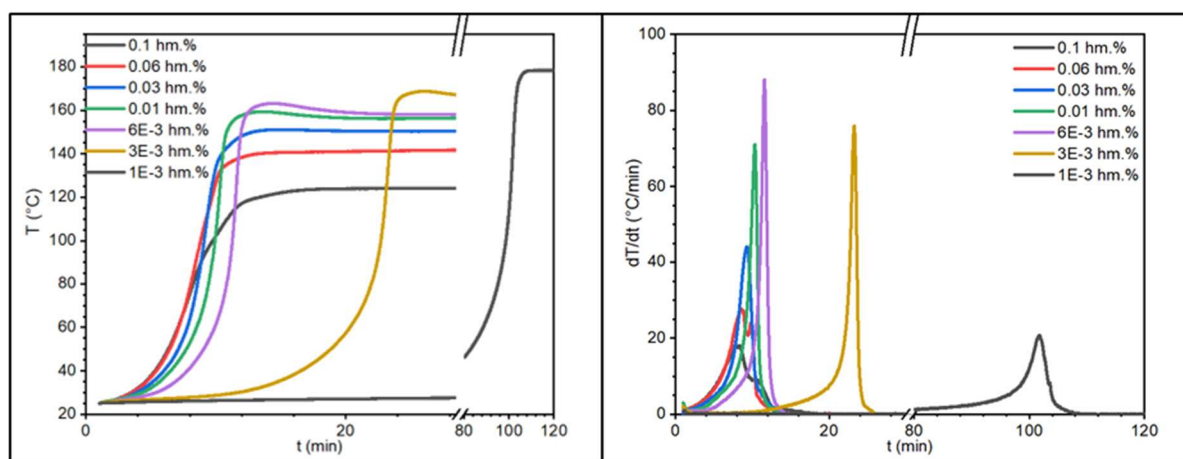
Urychlovač	Co-C	V-C	V-S1	V-S2	V-S3
Doba gelace [min]	31,5	32,3	8,0	10,4	10,7

Tabulka 4: Porovnání doby gelace pro Co-C, V-C, V-S1, V-S2 a V-S3

Z výše uvedených údajů vyplývá, že v případě použití komerčních urychlovačů je dosahováno výrazně delší doby gelace, než je tomu při použití formulací se syntetizovanými urychlovači. Doba gelace se snížila přibližně trojnásobně. Při porovnání všech tří formulací s urychlovačem na bázi vanadu, lze konstatovat, že při použití **V-S2** a **V-S3** je dosaženo téměř shodných výsledků. U formulace **V-S1**, lze konstatovat, že ze všech testovaných urychlovačů dosahuje nejlepších hodnot doby gelace.

3.1 Vytvrzovací charakteristika

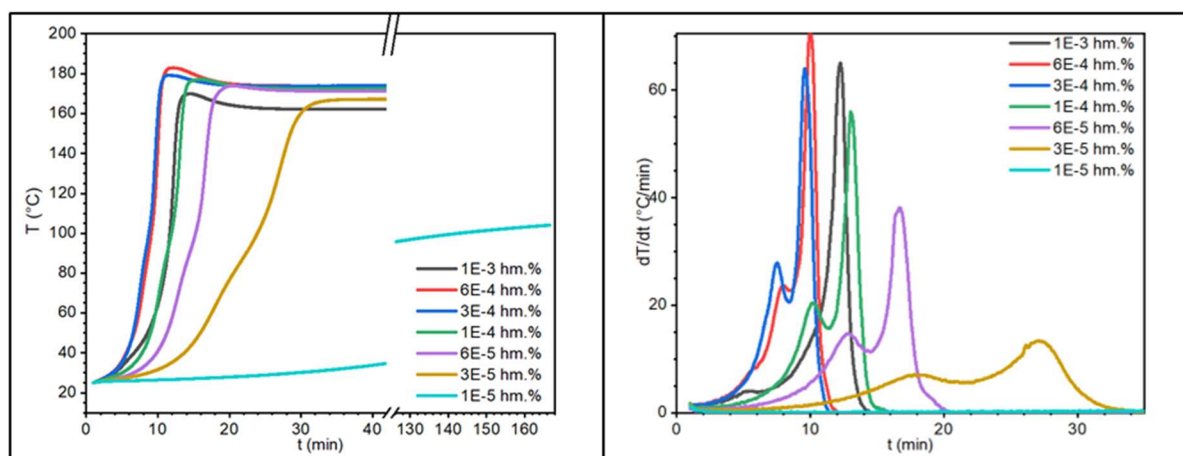
Vytvrzovací charakteristika byla stanovována pro formulace nenasyčených polyesterových pryskyřic s urychlovači na bázi Co, Fe a V. Formulace s urychlovačem na bázi Co opět sloužila jako referenční vzorek. Stejně tak byly mezi sebou porovnávány komerční a *in-house* syntetizované urychlovače. Při vyhodnocování upravených křivek naměřených za adiabatických podmínek byla sledována jednak rychlost reakce, tak i maximální dosažená teplota reakce. V případě vyhodnocení obou těchto námi určených parametrů jako nejoptimálnější, následně daná koncentrace odpovídala taktéž optimální koncentraci pro danou problematiku.



Graf 5: Vytvrzovací charakteristika pro formulace na bázi Co-C

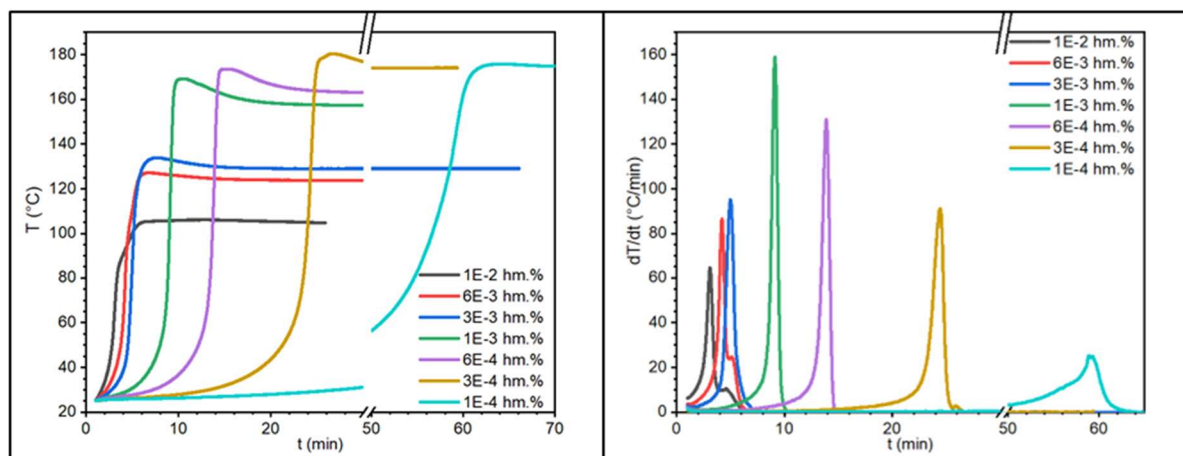
Vytvrzovací charakteristika byla pro formulace s urychlovačem na bázi kobaltu sledována v koncentrační řadě $0,1-1 \times 10^{-3}$ hm. % Co viz **Graf 5**. Z výsledků je patrné, že všechny testované formulace jsou schopné vytvrzení za dobu maximálně 100 min, což dokládá přítomnost lineární části křivky při jejím konci. V této části je již proces vytvrzování dokončen. Dále platí, že se snižující se koncentrací dochází ke zvýšení maximální teploty reakce. Naopak doba potřebná ke zreagování všech složek potřebných pro vytvrzení se se snižující koncentrací snižuje. V dílčí řadě $0,1-1 \times 10^{-3}$ hm. % Co je dosaženo u všech zmíněných koncentrací v poměrně krátké reakční době vyšších teplot reakce. Nicméně u koncentrací vyšších, než je 0,01 hm. % Co je možné pozorovat tzv. předávkování. Dochází k tomu, že takovéto koncentrace vykazují sice krátké maximální hodnoty, ale nižší stupeň vytvrzení je v důsledku nižších adiabatických teplot (ΔT_{AD}). Předávkování také odpovídá za vznik sekundárních maxim

v prvních derivacích těchto exotermických křivek a tedy i za celkové snížení maximální rychlosti nárůstu teploty $(dT/dt)_{\max}$. Z naměřených výsledků je tedy možné konstatovat, že jako optimální koncentrace se jeví 6×10^{-3} hm. % Co s maximální teplotou reakce ($T_{\max} = 163,2$ °C) a stejně tak i maximální rychlostí reakce $(dT/dt)_{\max} = 88,0$ °C/min. Což obecně odpovídá i údajům dostupným v literatuře [69].



Graf 6: Vytvrzovací charakteristika pro formulace na bázi Fe-C

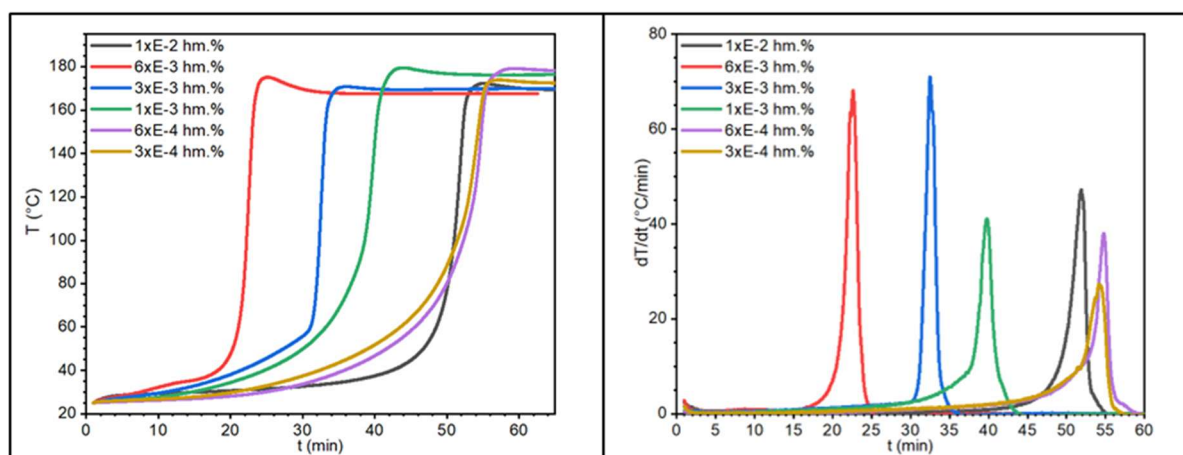
Graf 6 zobrazuje výsledky měření vytvrzovací charakteristiky pro formulace s komerčním urychlovačem na bázi železa, který byl testován v koncentrační řadě 1×10^{-3} – 1×10^{-5} hm. % Fe. Z výsledků je patrné, že všechny testované formulace jsou schopné vytvrzovací reakce za dobu maximálně 30 min, kromě nejnižší formulace, kdy ani po 160 min není dosaženo zisku lineární části křivky, která by nám proces dokončení vytvrzení potvrdila. Naopak u nejvyšší testované koncentrace 1×10^{-3} hm. % Fe je možné pozorovat jev předávkování, kdy je doba procesu vytvrzení prodloužena. V tomto případě se na rozdíl od trendu Co-C jedná o inhibici radikálové polymerace, která je připisována rozpouštědлу v tomto komerčním vzorku. Téměř stejných výsledků pro vytvrzovací charakteristiku dosahují koncentrace 6×10^{-4} hm. % Fe ($T_{\max} = 182,5$ °C) a 3×10^{-4} hm. % Fe ($T_{\max} = 175,9$ °C). V tomto případě byla brána jako optimální koncentrace 3×10^{-4} hm. % Fe, jelikož rozdíly jsou minimální a nižší koncentrace je ekonomičtější. Výborná je i maximální rychlost reakce, kdy je dosaženo $(dT/dt)_{\max} = 71,6$ °C/min. Zajímavým faktem zůstává přítomnost dvou jasně odlišitelných maxim na první derivaci exotermních křivek. Ty jsou pravděpodobně způsobené přítomností dalších složek obsažených v komerčním produktu, jejichž aktivita může ovlivnit sledovaný akcelerátor.



Graf 7: Vytvrzovací charakteristika pro formulace na bázi **Fe-S**

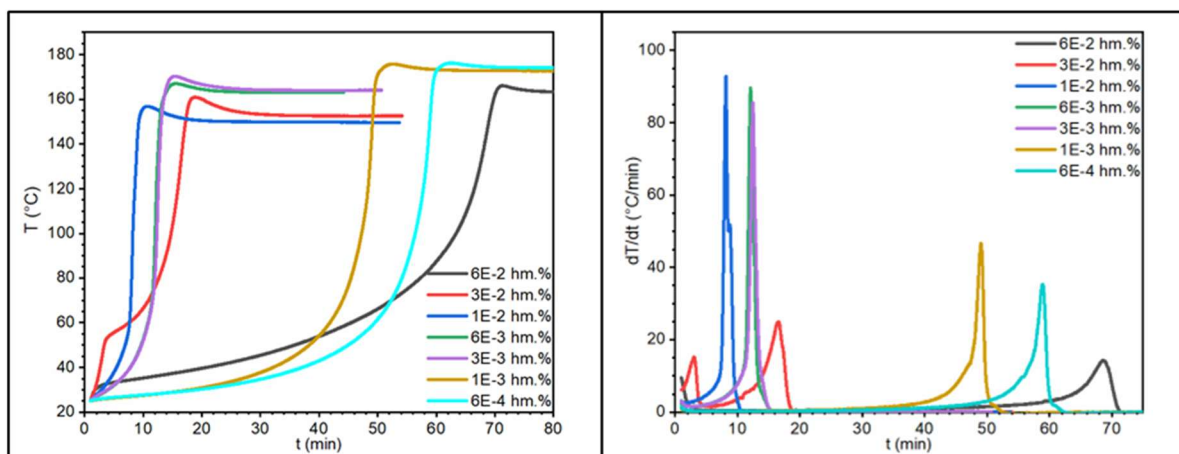
In-house syntetizovaný urychlovač na bázi železa (**Fe-S**) byl testován ve formulacích o koncentracích v rozmezí: $1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-4}$ hm. % Fe. Z výsledků (**Graf 7**) je patrné, že všechny testované formulace jsou schopné procesu vytvrzení, a to za dobu do 65 min. To je potvrzeno opět lineární částí křivek po absolvování svého teplotního maxima. V celém testovaném rozsahu platí, že se snižující se koncentrací dochází ke zvýšení maximální teploty reakce, kromě nejnižší koncentrace. I přesto je zde dosahováno poměrně vysoké maximální teploty reakce ($T_{\max} = 175,8$ °C). Se vzrůstající maximální teplotou reakce, roste také doba trvání vytvrzovacího procesu. Při zohlednění těchto parametrů lze říci, že koncentrace 1×10^{-3} hm. % Fe se jeví jako optimální, jelikož je dosaženo maximální teploty reakce ($T_{\max} = 169,2$ °C) za rozumnou dobu trvání reakce. Toto vyhodnocení podporuje i fakt, že rychlost reakce odečtená z první derivace této křivky nabývá nejvyšších hodnot ($(dT/dt)_{\max} = 159,0$ °C/min). V tomto případě také nedochází ke vzniku dvou jasně oddělitelných maxim na derivovaných křivkách pro odečet maximální rychlosti reakce, jak tomu bylo u výše diskutovaného komerčního urychlovače na bázi Fe. Tyto maxima jsou pozorovatelná pouze v případě vyšších koncentrací, a to v důsledku předávkování. Závěrem lze konstatovat, že u nižších koncentrací jedná o tepelně stabilnější urychlovač.

Při srovnání výsledků optimálních koncentrací z exotermních křivek a doby gelace, lze konstatovat, že pro formulaci s urychlovačem na bázi komerčního Fe (**Fe-S**) byla optimální koncentrace potvrzena (1×10^{-3} hm. % Fe). Naopak u formulace s komerčním urychlovačem (**Fe-C**) byla zvolena optimální koncentrace vyšší (3×10^{-4} hm. % Fe), než tomu bylo u stanovení doby gelace (6×10^{-5} hm. % Fe).



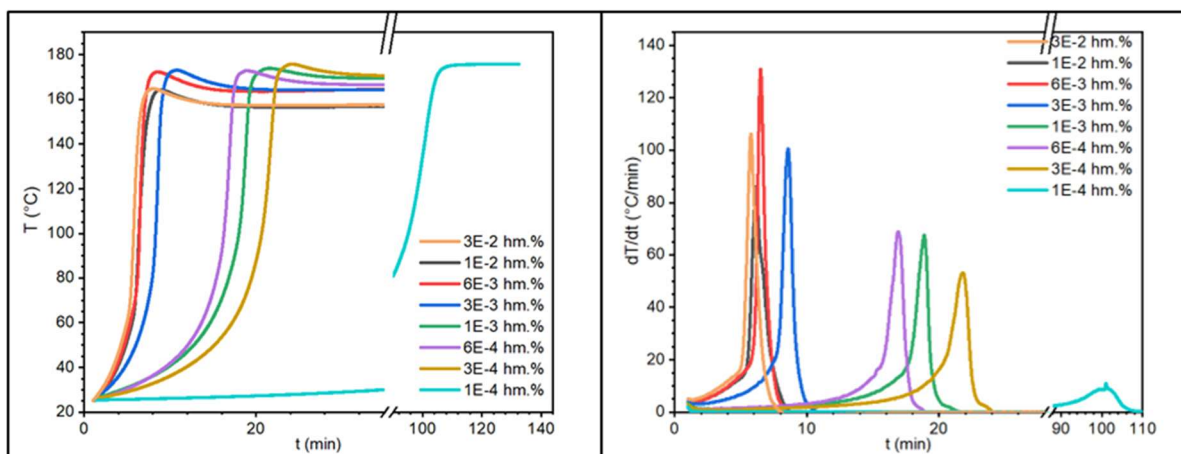
Graf 8: Vytvrzovací charakteristika pro formulace na bázi V-C

Vytvrzovací charakteristika pro formulace s komerčním urychlovačem na bázi V (V-C) byla sledována v koncentrační řadě 1×10^{-2} – 3×10^{-4} hm. % V viz **Graf 8**. Z výsledků je patrné, že pro všechny testované koncentrace je proces vytvrzování kratší než 60 minut. Toto zjištění opět vyplynulo z lineární části, která následuje po maximu reakční teploty. U dvou nejnižších koncentrací (6×10^{-4} ; 3×10^{-4} hm. % V) byly výsledky měření srovnatelné s nejvyšší testovanou koncentrací. Lze tedy předpokládat, že dochází k výraznému předávkování u nejvyšší koncentrace. To je nejspíše způsobeno složením komerčního urychlovače včetně glykol etheru jako rozpouštědla. Naopak koncentrace 6×10^{-3} a 3×10^{-3} hm. % V vynikají svojí účinností. To dokládá zejména maximální teplota vytvrzovacího procesu, která dosahuje $T_{\max}=175,2$ °C pro vyšší testovanou koncentraci a pro nižší odpovídá $T_{\max}=170,9$ °C. Doba, kdy bylo dosaženo maximální rychlosti vytvrzovacího procesu byla rozhodujícím faktorem pro výběr optimální koncentrace, kdy u vyšší koncentrace tedy 6×10^{-3} hm. % V byla o 10 minut kratší ($T=22,5$ min) než tomu bylo u sledované koncentrace 3×10^{-3} hm. % V ($T=32,5$ min). Jako optimální koncentrace pro další testování byla tedy vybrána 6×10^{-3} hm. % V, což odpovídá i výběru optimální koncentrace pro další použití, které vyplynulo z předchozího stanovení doby gelace.



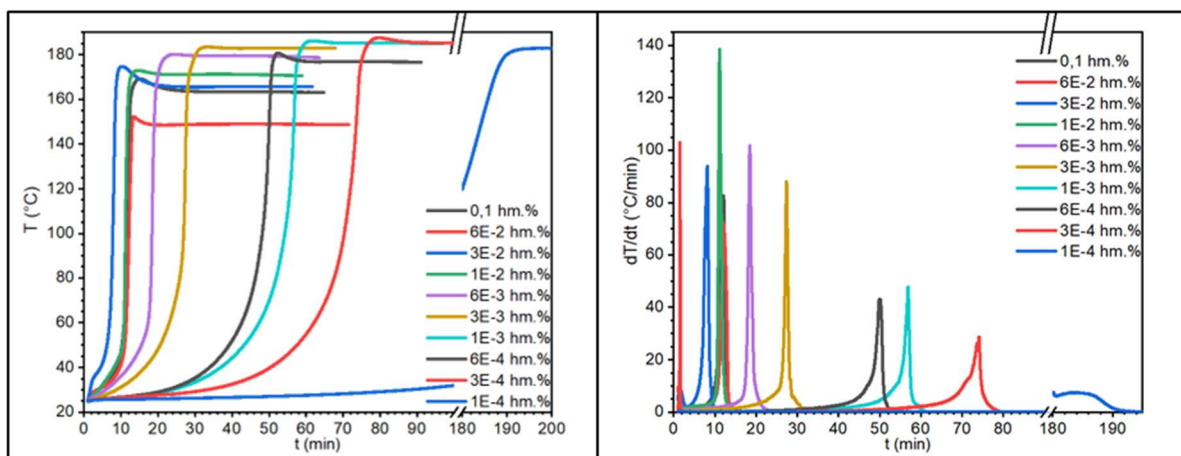
Graf 9: Vytvrzovací charakteristika pro formulace na bázi V-S1

In-house syntetizovaný urychlovač na bázi vanadu (V-S1) byl testován ve formulacích o koncentracích v rozmezí: 6×10^{-2} – 6×10^{-4} hm. % V. Z výsledků (**Graf 9**) je patrné, že všechny testované formulace jsou schopné procesu vytvrzení, a to za dobu do 70 min. To je opět potvrzeno lineární částí křivek po absolvování svého teplotního maxima. Delší doba vytvrzovacího procesu je pozorována u vyšších koncentrací, což je zapříčiněno tzv. předávkováním. Velmi uspokojivé výsledky jsou pozorovány u koncentrace 1×10^{-2} hm. % V, která nejen že dosahuje vysoké maximální teploty reakce ($T_{\max}=156,1$ °C), ale dokonce dosahuje nejvyšší rychlosti polymerace ($(dT/dt)_{\max} = 93,2$ °C/min). Zajímavostí jsou téměř shodné výsledky pro koncentrace 6×10^{-3} a 3×10^{-3} hm. % V. Nižší koncentrace dosahuje $T_{\max}=172,0$ °C s $dT/dt_{\max} = 88,2$ °C/min. Tato maximální rychlost polymerace je totožná se srovnávanou vyšší koncentrací, ovšem ta nedosahuje tak vysoké maximální teploty polymerace ($T_{\max}=161,1$ °C). Při porovnání efektivity vytvrzování s přihlédnutím na ekonomickou stránku věci se jako optimální koncentrace jeví 3×10^{-3} hm. % V, která bude využita pro další měření.



Graf 10: Vytvrzovací charakteristika pro formulace na bázi V-S2

U formulace s *in-house* syntetizovaným urychlovačem na bázi vanadu (V-S2) byla sledována vytvrzovací charakteristika v koncentračním řadě 3×10^{-2} – 1×10^{-4} hm. % V viz **Graf 10**. Z výsledků je patrné, že použitý urychlovač je účinný v širokém rozmezí hodnot, a to bez inhibice procesu vytvrzení. Efektivitu jeho účinnosti lze rozdělit na tři oblasti, které jsou jasně patrné z grafu. První oblast zahrnuje koncentrace 3×10^{-2} – 3×10^{-4} hm. % V, které dosahují vysoké maximální teploty reakce, stejně tak i rychlost procesu vytvrzení je nejvyšší. Při porovnání výsledků těchto dílčích koncentrací, lze dojít k závěru, že jako optimální koncentrace pro další použití se jeví 6×10^{-3} hm. % V, která dosahuje $T_{\max} = 172,3$ °C a $dT/dt_{\max} = 131,0$ °C/min. Druhá oblast zahrnuje takové koncentrace, které dosahují opět vysoké maximální teploty reakce, ale jejich reakční rychlost je nižší, než tomu bylo u výše diskutované oblasti. Jejich použití je vhodné pro časově méně náročné testování. Poslední oblast zahrnuje nejnižší koncentraci, kde je již doba procesu příliš dlouhá, tudíž i reakční rychlost.



Graf 11: Vytvrzovací charakteristika pro formulace na bázi V-S3

In-house syntetizovaný urychlovač na bázi vanadu (**V-S3**) byl testován v koncentrační řadě $0,1-1 \times 10^{-4}$ hm. % V viz **Graf 11**. Z výsledků je patrné, že tato testovaná formulace byla účinná v nejširším intervalu studovaných koncentrací. Všechny dosahují maximální teploty reakce vyšší než $152,3$ °C. Více než polovina testovaných koncentrací dosáhne T_{\max} do doby 25 min od přidání iniciátoru, tedy počátku reakce. Nejvyšší maximální teplota reakce byla dosažena u koncentrace 3×10^{-4} hm. % V ($T_{\max} = 187,6$ °C), ale doba vytvrzovacího procesu byla příliš dlouhá, což odpovídá i příliš nízké reakční rychlosti. Naopak nejvyšší hodnotu pro rychlost reakce dosahovala formulace o koncentraci 1×10^{-2} hm. % V ($(dT/dt)_{\max} = 138,6$ °C/min). Tato koncentrace také dosahovala přijatelně vysoké maximální teplotě reakce ($T_{\max} = 172,9$ °C), tudíž ji lze považovat za optimální koncentraci pro další testování.

Při porovnání výsledků pro testované formulace na bázi vanadu jak komerčních, tak syntetizovaných platí, že u **V-C** je dosaženo vysokých teplot reakce, blízcích se $T_{\max} = 180$ °C, ale za dvojnásobný čas ($t = 20$ min) než je tomu u syntetizovaných, což po porovnání koncentrací, které dosáhnou stejné teploty, se doba, za kterou této teploty dosáhnou, pohybuje okolo 10 min. Pro **V-C** a **V-S1** platí, že optimální koncentrace stanovené z výsledků doby gelace a následně z průběhu vytvrzovací charakteristiky jsou stejné. U **V-S2** nastal posun optimální koncentrace stanovenou dobou gelace (3×10^{-3} hm. % V) na vyšší (6×10^{-3} hm. % V). Největší rozdíl oproti optimální koncentraci byl shledán u **V-S3**, kde dle výsledků doby gelace byla vybrána optimální koncentrace 3×10^{-3} hm. % V, ale z monitoringu vytvrzovací charakteristiky jasně vyplynula koncentrace $0,01$ hm. % V.

Z porovnání výsledků napříč testovanými formulacemi s různými typy urychlovačů, je možné pozorovat, že u formulací s komerčními urychlovači je dosahováno nižších rychlostí reakce, než je tomu u nově připravených, což dokládá **Tabulka 5**.

Tabulka 5: Přehled maximálních reakčních rychlostí pro testované formulace s různými typy urychlovačů

Urychlovač	Co-C	Fe-C	V-C	Fe-S	V-S1	V-S2	V-S3
Koncentrace (hm. % kovu)	6×10^{-3}	6×10^{-4}	6×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-2}	6×10^{-3}	1×10^{-2}
$(dT/dt)_{\max}$	88,0	71,0	68,1	159,0	92,9	131,0	138,6

Společným znakem pro všechny testované formulace s vyhodnocenou optimální koncentrací platí, že maximální teplota vytvrzovacího procesu se pohybuje v poměrně úzkém teplotním rozmezí 160–175 °C (viz **Tabulka 6**)

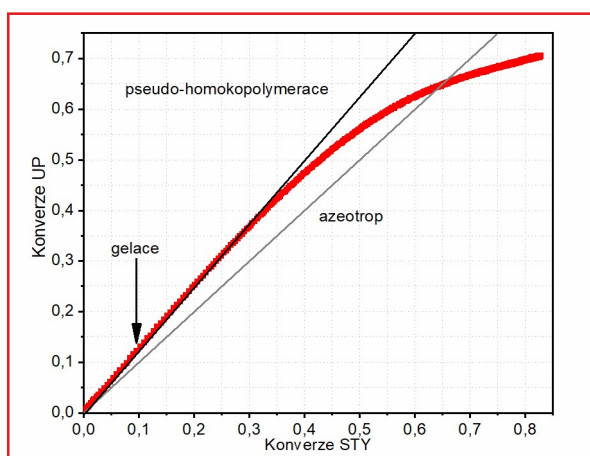
Tabulka 6: Přehled maximálních teplot reakce pro vyhodnocené optimální koncentrace

Urychlovač	Co-C	Fe-C	Fe-S	V-C	V-S1	V-S2	V-S3
Koncentrace	6×10^{-3}	3×10^{-4}	1×10^{-3}	6×10^{-3}	3×10^{-3}	6×10^{-3}	1×10^{-2}
T_{\max} [°C]	163,2	175,9	169,2	175,2	172,0	172,3	172,9

3.2 REAL-Time NIR spektroskopie

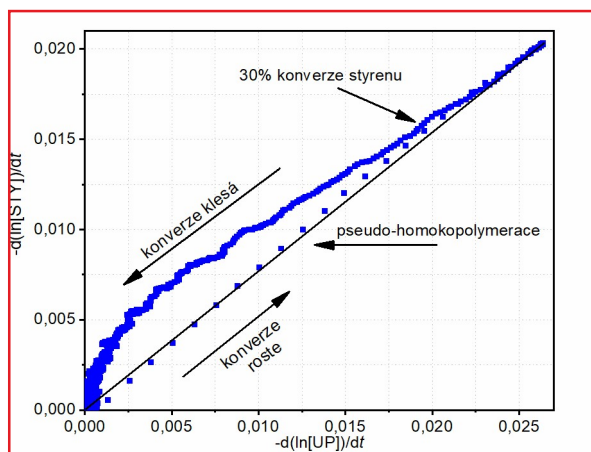
Na základě výsledků vytvrzovací charakteristiky bylo využito REAL-Time NIR spektroskopie pro sledování chemických dějů, které probíhají v rámci vytvrzovacího procesu. V našem případě byla monitorována spotřeba dvojných vazeb reprezentovaných absorpčními pásy pro nenasycený polyester při vlnočtu 4789 cm^{-1} a Styrenu při 6134 cm^{-1} . Tyto pásy byly vybrány na základě dobré izolovanosti od ostatních pásů, která poskytuje dobré podmínky pro další zpracování.

V **Graf 12** lze pozorovat konverzi dvojných vazeb polyesteru na konverzi styrenu v závislosti na čase. Z grafu je jasně patrné, že reakce probíhá přibližně do 30% konverze styrenu jako pseudo-homokopolymerace. Následuje odchýlení od linearity grafu, které je způsobeno přechodem vzorku do sklovitého stavu. Přibližně v 65 % konverze experimentální křivka protíná diagonální linii. Tato linie znázorňuje hypotetickou azeotropní reakci, která by nastala při totožné spotřebě styrenových i vinylových vazeb. V konečné fázi se experimentální křivka stává horizontální, čímž je naznačena oblast, kde dochází k potenciální homopolymeraci styrenu.



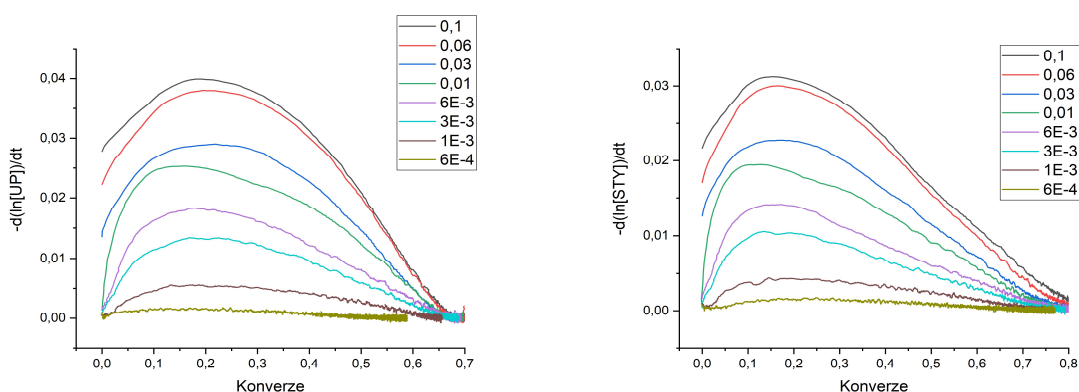
Graf 12: Grafický popis závislosti konverze styrenu na konverzi nenasyceného polyesteru

Na následujícím **Graf 13** je znázorněna rychlost průběhu reakce. Tato rychlost reakce nejprve roste, a to až do bodu, kdy je dosaženo maxima rychlosti reakce. Po dosažení maxima reakce dochází jednak k poklesu rychlosti reakce spolu s odklonem od pseudo-homokopolymerace. Tato situace nastává v důsledku přechodu do skelného stavu.



Graf 13: Vývoj rychlosti reakce konzumpce dvojných C=C vazeb

Konzumpce dvojných C=C vazeb pro formulaci na bázi **Co-C** pro konverzi nenasyceného polyesteru a styrenu popisuje **Graf 14**. Na základě výsledků z vytvrzovací charakteristiky byly monitorovány formulace v koncentrační řadě $0,1-1 \times 10^{-3}$ hm. % Co. Koncentrace 6×10^{-4} hm. % Co byla do experimentu přidána pro ověření snížené aktivity v rámci vytvrzovacího procesu, což také potvrdila svojí téměř lineární konverzí.



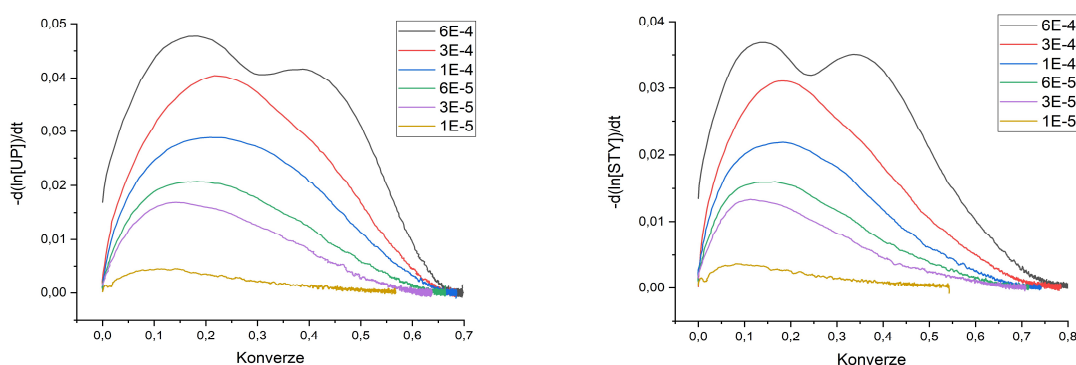
Graf 14: Konzumpce spotřeby dvojných C=C vazeb pro formulaci na bázi **Co-C**
a) pro konverzi nenasyceného polyesteru; b) pro konverzi styrenu

Můžeme tvrdit, že od této koncentrace zůstává Co-C neaktivní, jelikož je rozložen již při samotném smíchání se složkami nenasyceného polyesteru. Naopak u nejvyšších monitorovaných koncentrací lze pozorovat trend, při kterém je dosaženo maximální rychlosti spotřeby nenasyceného polyesteru $\sim 0,04 \text{ min}^{-1}$. U zbývajících koncentrací je také splněn předpoklad zvyšující se maximální rychlosti reakce s rostoucí koncentrací při konverzi

nenасыčeného polyesteru od 15 do 25 %. Maximální konverze je monitorována až do lineární fáze, která nastává právě při výše diskutovaných 65 – 70 % konverze.

Téměř totožný trend je pozorován pro konverzi styrenu s tím rozdílem, že je dosaženo nižší maximální rychlosti reakce ($\sim 0,04 \text{ min}^{-1}$). Obecně je také dosaženo dřívějšího maxima rychlosti přibližně u konverze 15 %. Celkově je ale dosaženo vyšší konverze, což je způsobeno nejspíše probíhající homopolymerizací styrenu.

Konzumpce dvojných C=C vazeb pro formulaci na bázi Fe-C pro konverzi nenасыčeného polyesteru a styrenu popisuje **Graf 15**. Na základě výsledků z vytvrzovací charakteristiky byly monitorovány formulace v koncentrační řadě $6 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-5} \text{ hm. \% Co}$. Koncentrace $1 \times 10^{-3} \text{ hm. \% Co}$ byla vynechána vzhledem k tomu, že nebylo možné zachytit počátek konzumpce.

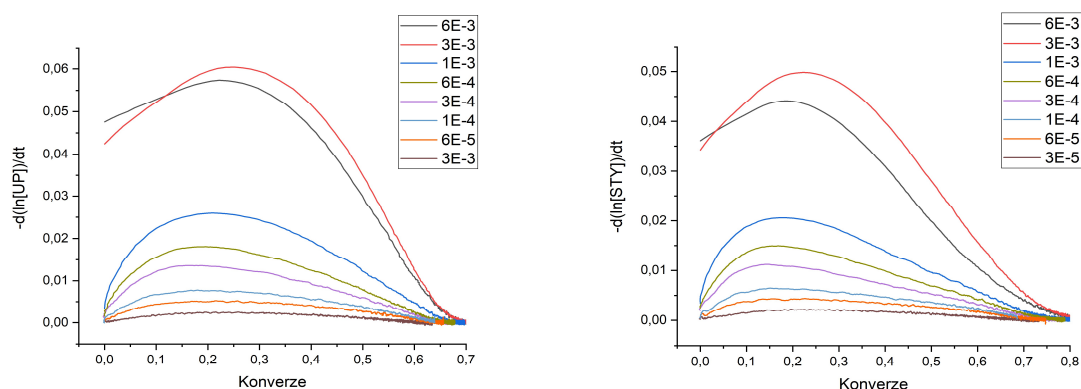


Graf 15: Konzumpce spotřeby dvojných C=C vazeb pro formulaci na bázi Fe-C
a) pro konverzi nenасыčeného polyesteru; b) pro konverzi styrenu

Pro formulaci na bázi Fe-C bylo možné pozorovat dva vrcholy reakce, které byly nejspíše způsobeny rozpouštědly, která jsou součástí složení tohoto komerčního urychlovače. Pokud pomíneme nejvyšší koncentraci s dvěma vrcholy reakci, tak pro většinu zbývajících koncentrací platí, že je maxima rychlosti reakce dosaženo v intervalu 20–25 % konverze. U dvou nejnižších testovaných formulací (3×10^{-5} a $1 \times 10^{-5} \text{ hm. \% Fe}$) bylo maximum rychlosti reakce posunuto k 15% konverzi. Celková konverze opět odpovídá předpokládanému průběhu, kdy při 65–70 % se experimentální křivka nachází v lineární fázi.

Pro konverzi styrenu platí stejné trendy jako pro konverzi nenasyceného polyesteru s tím rozdílem, že dochází k dosažení maxima rychlosti reakce již při nižší konverzi. A celkově je maximální rychlost reakce nižší, ale tento rozdíl mezi rychlostmi se snižuje spolu se snižující se koncentrací. Tato formulace potvrzuje trend vyšší konverze styrenu, než je dosaženo u nenasyceného polyesteru.

Konzumpce dvojných C=C vazeb pro formulaci na bázi **Fe-S** pro konverzi nenasyceného polyesteru a styrenu popisuje **Graf 16**. Na základě výsledků z vytvrzovací charakteristiky byly monitorovány formulace v koncentrační řadě $6 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-5}$ hm. % Fe. Koncentrace 1×10^{-2} hm. % Fe byla vynechána vzhledem k tomu, že nebylo možné zachytit počátek konzumpce dvojných vazeb.



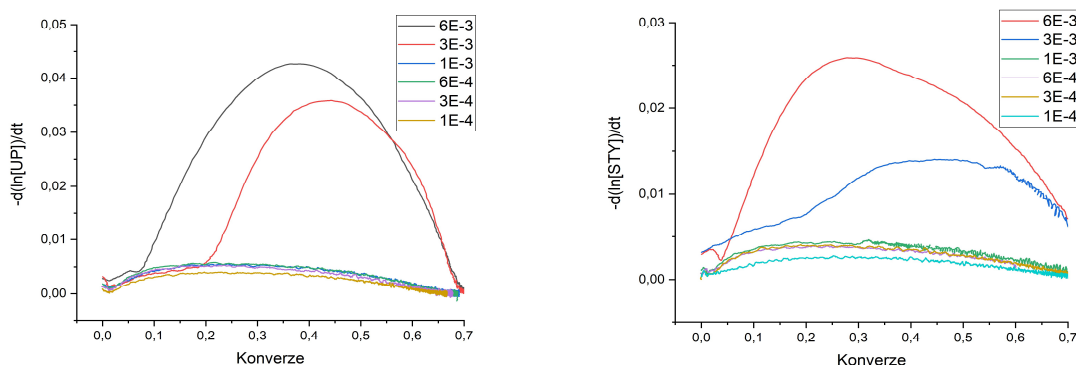
Graf 16: Konzumpce spotřeby dvojných C=C vazeb pro formulaci na bázi **Fe-S**
a) pro konverzi nenasyceného polyesteru; b) pro konverzi styrenu

Testované koncentrace lze rozdělit na tři skupiny, které vykazují spojitě trendy. První skupina je tvořena nejvyššími koncentracemi, u kterých bylo možné zachytit začátek konzumpce dvojných vazeb (6×10^{-3} a 3×10^{-3} hm. % Fe). Stejně jako u vytvrzovací charakteristiky tak i při sledování konzumpce dvojných vazeb bylo dosaženo nejvyšší maximální rychlosti ($\sim 0,06 \text{ min}^{-1}$) ze všech testovaných formulací, jak pro nenasycený polyester, tak i pro konverzi styrenu. Experimentální křivka dosahuje své linearitu při 70% a v případě styrenu 80% konverzi.

Druhá diskutovaná skupina je tvořena koncentracemi: 1×10^{-3} ; 6×10^{-4} a 3×10^{-4} hm. % Fe. Maximální rychlost reakce je u zmíněných koncentrací dosažena při 15-20% konverzi jak v případě nenasyceného polyesteru, tak i styrenu. Dosažení lineární fáze experimentální křivky odpovídá standardu spolu s dosažením vyšší celkové konverze u styrenu.

Nejnižší testované formulace 1×10^{-4} ; 6×10^{-5} a 3×10^{-5} hm. % Fe dosahují dle předpokladů nejnižší maximální rychlosti reakce spolu se sníženou celkovou konverzí (pro nenasyčený polyester i pro styren). V případě testování nižších koncentrací můžeme konstatovat, že by tato formulace již zůstala neaktivní a došlo by k rozložení komplexu již při smíchání systému.

Konzumpce dvojných C=C vazeb pro formulaci na bázi V-C pro konverzi nenasyčeného polyesteru a styrenu popisuje **Graf 17**. Na základě výsledků z vytvrzovací charakteristiky byly monitorovány formulace v koncentrační řadě 6×10^{-3} – 1×10^{-4} hm. % V. Koncentrace 1×10^{-4} hm. % V byla přidána, na základě předpokladu hraniční koncentrace pro použitelnost. V tomto případě byly naměřeny výsledky téměř totožné pro poměrně široké spektrum koncentrací. Tedy od 1×10^{-3} – 1×10^{-4} hm. % V, kdy byl pozorován téměř totožný trend, bez výrazných změn maximální rychlosti reakce nebo konverze.

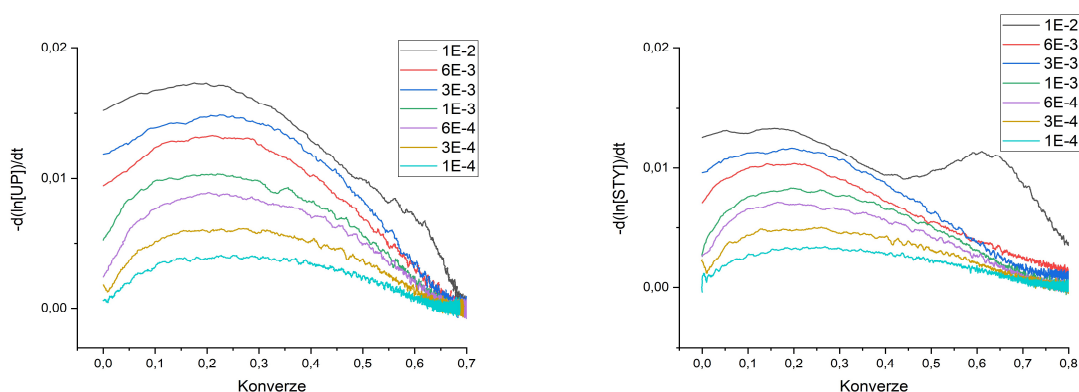


Graf 17: Konzumpce spotřeby dvojných C=C vazeb pro formulaci na bázi V-C
a) pro konverzi nenasyčeného polyesteru; b) pro konverzi styrenu

Naopak výrazné maximum rychlosti reakce ($\sim 0,045 \text{ min}^{-1}$) bylo pozorovatelné pro koncentraci 6×10^{-3} hm. % V. Oproti výše diskutovaným formulacím tato reakce probíhala pozvolněji, což dokazuje i to, že bylo maximální rychlosti reakce dosaženo při konverzi nenasyčeného polyesteru přibližně 40 % a v případě styrenu asi při 30 %. Lze ji tedy řadit k nejpomalejší testované reakci v souvislosti s monitoringem konverze. Posun do ještě vyšší konverze ($\sim 50 \%$) byl zaznamenán u koncentrace 3×10^{-3} hm. % V. Tím byly taktéž potvrzeny získané výsledky z vytvrzovací charakteristiky, kdy se taktéž jednalo o nejpomalejší reakční proces v porovnání s ostatními testovanými formulacemi.

Konzumpce dvojných C=C vazeb pro formulaci na bázi V-S1 pro konverzi nenasyceného polyesteru a styrenu popisuje **Graf 18**. Na základě výsledků z vytvrzovací charakteristiky byly monitorovány formulace v koncentrační řadě $1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-4}$ hm. % V. Testování formulací o vyšší koncentraci nebylo možné, z důvodu nedostatečného času pro přípravu vzorku a zachycení počátku konzumpce dvojných vazeb, na rozdíl od testování vytvrzovací charakteristiky. Koncentrační řada byla naopak posunuta k nižší koncentraci (1×10^{-4} hm. % V), kdy bylo očekáváno již neaktivní působení.

Z výsledků pro testované formulace je jasné, že jako optimální koncentrace se zde jeví 3×10^{-3} hm. % V. Při této koncentraci je dosaženo nejvyšší maximální rychlosti reakce při stejné konverzi a předpokládaným průběhem experimentální křivky. Není zde dodržena závislost, že se zvyšující koncentrací by měla vzrůstat i rychlost reakce, kde při 6×10^{-3} hm. % V bylo dosaženo nižší maximální rychlosti reakce, než je tomu u koncentrace nižší (3×10^{-3} hm. % V). V rámci našeho experimentu byl ale potvrzen předpoklad o nižší maximální rychlosti reakce z výsledků získaných pro zjištění vytvrzovací charakteristiky.

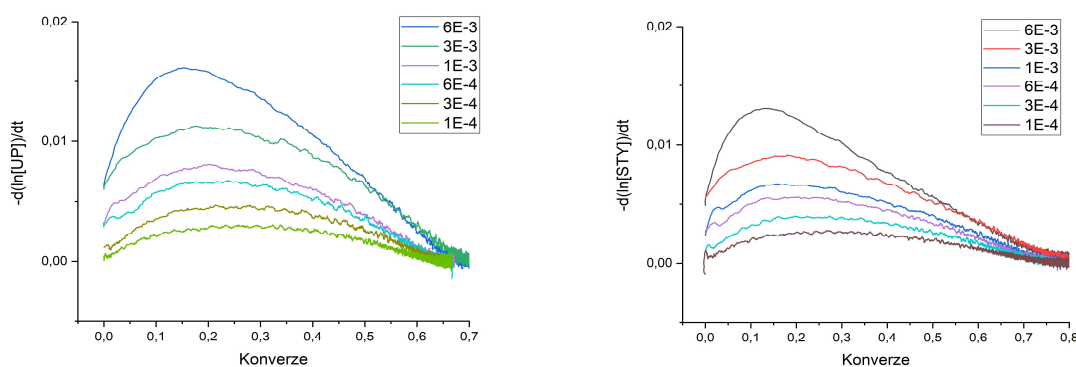


Graf 18: Konzumpce spotřeby dvojných C=C vazeb pro formulaci na bázi V-S1
a) pro konverzi nenasyceného polyesteru; b) pro konverzi styrenu

Obecně je dosaženo u testovaných formulací maximální rychlosti reakce přibližně při 20 – 25 % konverze, přičemž linearitu experimentální křivky pro konverzi nenasyceného polyesteru je dosaženo dle předpokladu (~ 70 %), stejně tak i pro konverzi styrenu (~ 80 %) s již klasickým posunem do vyšší konverze.

Konzumpce dvojných C=C vazeb pro formulaci na bázi V-S2 pro konverzi nenasyceného polyesteru a styrenu popisuje **Graf 19**. Na základě výsledků z vytvrzovací charakteristiky byly monitorovány formulace v koncentrační řadě $6 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-4}$ hm. % V.

Obdobně jako u výsledků vytvrzovací charakteristiky bylo dosaženo nejvyšší maximální rychlosti reakce u koncentrace 6×10^{-3} hm. % V, a tím byly potvrzeny i naše závěry. Bylo dosaženo maximální rychlosti reakce $\sim 0,016 \text{ min}^{-1}$ při 15% konverzi nenasyceného polyesteru spolu s předpokládaným dosažením linearit experimentální křivky při 70% konverzi nenasyceného polyesteru a 80% konverze styrenu.



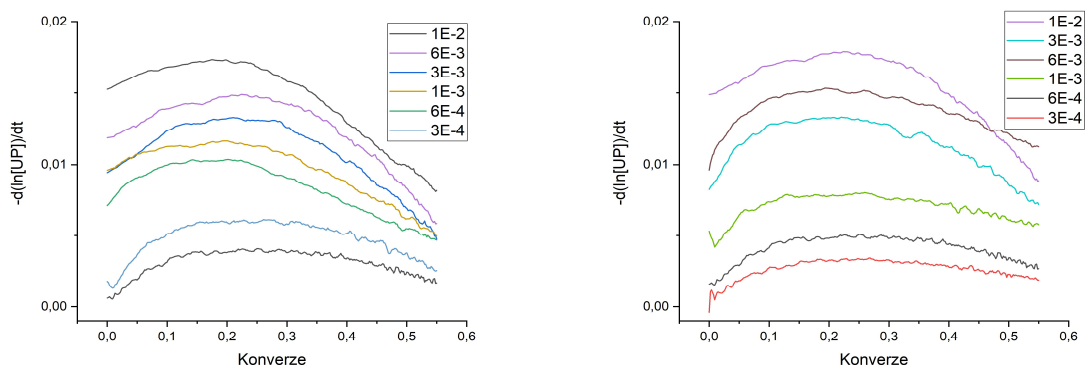
Graf 19: Konzumpce spotřeby dvojných C=C vazeb pro formulaci na bázi V-S2
a) pro konverzi nenasyceného polyesteru; b) pro konverzi styrenu

Zbývající formulace dosahovaly maximální rychlosti reakce při vyšší konverzi (20 %) a dosažením linearit experimentální křivky při 65% konverzi nenasyceného polyesteru. Snížená maximální rychlost reakce pozorovaná u výsledků pro konverzi styrenu nebyla tak rozdílná, jak tomu bylo ve výše diskutovaných případech.

Konzumpce dvojných C=C vazeb pro formulaci na bázi V-S3 pro konverzi nenasyceného polyesteru a styrenu popisuje **Graf 20**. Na základě výsledků z vytvrzovací charakteristiky byly monitorovány formulace v koncentrační řadě $1 \times 10^{-2} - 3 \times 10^{-4}$ hm. % V.

Na rozdíl od výsledků vytvrzovací charakteristiky zde byly vynechány vyšší testované formulace, a to opět z důvodu nedostatečného času pro přípravu a zachycení počátku konzumpce dvojných vazeb. Obdobně jako v případě výše diskutované formulace V-S2 bylo dosaženo téměř totožných maximálních rychlostí reakce, avšak v porovnání se zbývajících formulací s komerčními urychlovači jsou tyto hodnoty maximální rychlosti reakce nižší. Těchto

maxim je dosaženo při vyšší konverzi, než je tomu v předchozích případech, ale podobně jako u formulace s *in-house* syntetizovaným urychlovačem, a to při 20 – 25 % konverze.



Graf 20: Konzumpce spotřeby dvojných C=C vazeb pro formulaci na bázi V-S3
a) pro konverzi nenasyceného polyesteru; b) pro konverzi styrenu

Z výsledků vyplývá, že účinnost jednotlivých formulací se liší podle typu použitého urychlovače a jeho koncentrace. Kobaltové formulace vykazují rychlou reakci při vyšších koncentracích, ale jejich aktivita klesá při nižších dávkách, což omezuje jejich účinnost při vytvrzování. Formulace na bázi železa (Fe-C) vykazují dva vrcholy v rychlosti reakce, pravděpodobně v důsledku přítomnosti rozpouštědel, a jejich účinnost je obecně dobrá při nižších koncentracích, přičemž dosahují rychlých reakcí při 20–25% konverzi. Vanadové formulace (V-C, V-S1, V-S2, V-S3) poskytují nižší maximální reakční rychlosti, ale jsou efektivnější v celkové konverzi, dosahují vyšší míry přeměny nenasycených polyesterů i styrenu, a to i při nižších koncentracích. Vanadové systémy se ukazují jako nejpomalejší, ale díky vyšší celkové konverzi a lineárnímu průběhu se jedná o postupný proces vytvrzování.

3.3 Výsledky měření relativní tvrdosti a barevnosti na skleněných panelech

Na základě výsledků REAL-Time NIR spektroskopie o konzumpci dvojných vazeb v testovaných formulacích byly vybrány koncentrační řady pro měření tvrdosti. Toto měření probíhalo po dobu 120 dnů, přičemž jak je zvykem, tak v **Tabulka 7** budou diskutovány hodnoty relativní tvrdosti po 10 a po 100 dnech od aplikace nátěru. Pro doplnění úplnosti přehledu o tvrdosti nátěru posloužilo i měření tloušťky suchého filmu. Ta nám podává informaci o tom, jak je změnila tloušťka filmu z původní nanášecí tloušťky (150 μm) až do finální suché tloušťky měření po 120 dnech od nanesení nátěru.

Skleněné panely, na kterých byly naneseny formulace pro měření tvrdosti a suché tloušťky byly následně použity pro měření barevné odchylky od stanovených standardů. Diskutovanými parametry barevnosti jsou L^* , a^* a b^* . Parametr L^* odpovídá za světlost měřené vrstvy. S rostoucí hodnotou roste i světlost vrstvy. V případě parametru a^* je dosahováno kladných hodnot, což odpovídá posunu do červené oblasti barevného spektra. Se vzrůstající hodnotou roste i tento posun. U parametru b^* je dosahováno převážně záporných hodnot, přičemž je spektrum posunuto k modré oblasti barevnosti. I v tomto případě platí, že s klesající hodnotou parametru b^* roste i posun do modré oblasti barevného spektra.

Tabulka 7 poskytuje přehled výsledných hodnot, které byly naměřeny pro formulace na bázi kobaltu a železa. Komerční urychlovač na bázi kobaltu (**Co-C**) byl nanesen na skleněné panely v koncentrační řadě $0,06-3 \times 10^{-3}$ hm. % Co. Z výsledků relativní tvrdosti je patrný známý jev tzv. předávkování pro nejvyšší koncentraci 0,06 hm. %. Tím je dosaženo nižší tvrdosti, než by byl předpoklad. Dále dochází k nárůstu tvrdosti pro koncentraci 0,03 hm. %, Co, která se tak stává neoptimálnější koncentrací pro použití. Následně je dodržen trend, že se snižující se koncentrací dochází ke snížení tvrdosti nátěru. I přes snižování relativní tvrdosti, je dosaženo i při nižší koncentraci tvrdosti 53,1 % po 100 dnech od aplikace nátěru. U tloušťky nátěru pro optimální koncentraci 0,03 hm.% Co je potvrzena nejvyšší tvrdost také tím, že disponuje nejnižší tloušťkou nátěru. V případě tloušťky nátěru tedy splňuje předpokládaný trend, že se snižující se suchou tloušťkou nátěru je dosaženo vyšší tvrdosti nátěru. V případě barevnosti je pozorován trend pro parametr L^* , kdy se zvyšující se koncentrací dochází k nižší světlosti nátěru. Což je způsobeno nejspíše i vyšší přítomností urychlovače, který bývá intenzivně zbarven.

V případě formulace komerčního urychlovače na bázi železa (**Fe-C**) byly parametry sledovány v koncentrační řadě $6 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-5}$ hm. % Fe. Již po prvních dnech od aplikování

nátěru na skleněný panel bylo možné pozorovat, že v nízkých koncentracích nebude tato formulace účinná, jelikož nedocházelo ke zvyšování tvrdosti nátěru. Pro koncentrace 1×10^{-4} hm. % Fe a nižší platí, že i po 120 dnech od aplikace byl nátěr stále lepivý a nebylo možné jej v některých případech dále testovat. Jako optimální koncentrace pro další použití je 6×10^{-4} hm. % Fe. I v tomto případě bylo ale dosaženo poměrně nízké tvrdosti (33,2 %) i po 120 dnech. Výsledky tloušťky nátěru jsou směrodatné pouze pro koncentrace 6×10^{-4} a 3×10^{-4} hm. % Fe. V ostatních případech nebyl dokončen proces dostatečného vytvrzení a bylo dosahováno velmi nízkých hodnot tloušťky nátěru. Tyto hodnoty ovšem nejsou vypovídající, jelikož dochází i k průniku úchylkoměru nátěrem. Při hodnocení barevnosti nátěru byl parametr L^* velmi podobný pro všechny testované koncentrace. U parametru a^* jsou pozorovány nejnižší hodnoty v této zelené oblasti, a to ze všech testovaných formulací. Obdobně to platí i pro parametr b^* , který nabývá nejnižších hodnot ve žluté oblasti.

Tabulka 7: Výsledné hodnoty relativní tvrdosti, suché tloušťky a barevnosti pro Co-C; Fe-C a Fe-S

Urychlovač	Konc. [hm %]	$H_{rel;10}$ [%]	$H_{rel;100}$ [%]	Tloušťka [μm]	Barevnost		
					L^*	a^*	b^*
Co-C	0,06	62,0	70,0	$75,2 \pm 5,1$	$87,6 \pm 0,6$	$-2,8 \pm 0,3$	$9,9 \pm 0,2$
	0,03	68,3	75,9	$62,7 \pm 3,9$	$85,4 \pm 0,5$	$-0,9 \pm 0,5$	$6,7 \pm 2,5$
	0,01	57,0	71,0	$70,0 \pm 1,9$	$89,9 \pm 0,5$	$-1,5 \pm 0,4$	$4,0 \pm 0,4$
	6×10^{-3}	56,6	66,0	$68,7 \pm 3,6$	$90,0 \pm 0,4$	$-1,1 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,3$
	3×10^{-3}	42,6	53,1	$89,5 \pm 1,6$	$90,2 \pm 0,5$	$-0,6 \pm 0,6$	$1,4 \pm 0,2$
Fe-C	6×10^{-4}	25,9	33,2	$66,2 \pm 2,41$	$90,2 \pm 0,5$	$-0,7 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,1$
	3×10^{-4}	8,1	19,1	$77,5 \pm 1,9$	$89,3 \pm 2,8$	$-0,2 \pm 0,5$	$0,7 \pm 0,3$
	1×10^{-4}	1,1	4,3	-	$90,0 \pm 0,9$	$-0,4 \pm 0,6$	$0,8 \pm 0,2$
	6×10^{-5}	1,1	1,9	-	$90,0 \pm 0,8$	$-0,5 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,2$
	3×10^{-5}	0,5	0,5	-	$90,0 \pm 0,5$	$-0,6 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,2$
Fe-S	6×10^{-3}	38,0	44,5	$70,3 \pm 3,3$	$89,0 \pm 0,3$	$-1,3 \pm 0,3$	$5,2 \pm 0,3$
	3×10^{-3}	7,8	16,4	$51,2 \pm 1,5$	$89,6 \pm 0,3$	$-0,8 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$
	1×10^{-3}	3,0	7,0	-	$89,9 \pm 0,5$	$-0,6 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,2$
	6×10^{-4}	2,4	4,0	-	$89,8 \pm 0,6$	$-0,7 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,3$
	3×10^{-4}	0,5	1,1	-	$89,9 \pm 0,4$	$-1,0 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,1$

Formulace s *in-house* syntetizovaným urychlovačem (**Fe-S**) byly testovány v koncentrační řadě 6×10^{-3} – 3×10^{-4} hm. % Fe. V případě nejvyšší testované koncentrace lze hovořit zároveň o koncentraci optimální. V ostatních případech nedochází k úplnému vytvrzení nátěru, což se projevilo již při výsledné relativní tvrdosti nátěru po 100 dnech od aplikace, kdy u koncentrace 3×10^{-3} hm. % Fe bylo dosaženo relativní tvrdosti nátěru 16,4 %. Pro koncentrace 1×10^{-3} hm. % Fe a nižší platí, že i po 120 dnech od aplikace byl nátěr stále lepivý a nebylo možné jej v některých případech dále testovat. Z tohoto důvodu byla tloušťka nátěru hodnocena pouze pro koncentrace 6×10^{-3} a 3×10^{-3} hm. % Fe. Na základě výsledných hodnot lze konstatovat, že pouze u koncentrace 6×10^{-3} hm.% Fe bylo docíleno úplného vytvrzení, o čemž svědčí i tloušťka nátěru, která byla $70,3 \pm 3,3$ μm . V případě měření barevnosti nátěru nebyl patrný rozdíl ve výsledných hodnotách pro parametr L^* . U parametru a^* byl pozorován nejvyšší posun do zelené oblasti, a to $1,3 \pm 0,3$ o koncentrace 6×10^{-3} hm. % Fe. U parametru b^* lze pozorovat nejvyšší hodnoty posunu do žluté oblasti, a to až $5,2 \pm 0,3$, což je po vyhodnocení všech ostatních formulací hodnota nejvyšší. Dle parametrů barevnosti lze konstatovat, že formulace Fe-S se nejvíce přiblížila k barevnosti nátěru pro optimální koncentraci formulace s komerčním urychlovačem na bázi kobaltu (0,03 hm. % Co).

Tabulka 8 poskytuje přehled výsledných hodnot, které byly naměřeny pro formulace na bázi vanadu, a to jak v komerční, tak i *in-house* syntetizované. Komerční urychlovač na bázi vanadu (**V-C**) byl nanesen na skleněné panely v koncentrační řadě 6×10^{-3} – 3×10^{-4} hm. % V. Již dle výsledků relativní tvrdosti lze pozorovat, že došlo k úplnému vytvrzení v celé koncentrační řadě. Jako optimální koncentrace se jeví 3×10^{-3} hm. % V, kdy je dosaženo 81 % relativní tvrdosti. V případě vyšší koncentrace 6×10^{-3} hm. % V je dosaženo přibližně stejných hodnot relativní tvrdosti po 100 dnech od aplikace nátěru jako u 1×10^{-3} a 6×10^{-4} hm. % V, tedy (70 %). Taktéž je zde potvrzen trend, že se snižující se koncentrací se snižuje i relativní tvrdost nátěru. Tento trend je v důsledku snižujícího se množství použitého urychlovače. Tloušťka nátěrů se pohybuje od 60 do téměř 90 μm . V případě parametrů barevnosti je pozorovatelný rozdílný posun pro právě zvolenou optimální koncentracemi, kdy pro parametr a^* je posun $-1,4 \pm 0,2$. Vyšší posun je taktéž pozorován u koncentrace 6×10^{-3} hm. % V. Výsledky měření pro parametr b^* již nevykazují přílišné rozdíly, i když pro vyšší koncentrace platí spíše vyšší posun ve směru osy b^* , tedy do žluté oblasti.

Tabulka 8: Výsledné hodnoty relativní tvrdosti, suché tloušťky a barevnosti pro testované formulace na bázi vanadu

Urychlovač	Konc. [hm %]	H _{rel;10} [%]	H _{rel;100} [%]	Tloušťka [μm]	Barevnost		
					L*	a*	b*
V-C	6×10 ⁻³	60,9	68,1	75,7 ± 2,4	90,8 ± 0,2	-1,0 ± 0,2	2,9 ± 0,1
	3×10 ⁻³	75,3	81,0	59,5 ± 5,1	90,9 ± 0,6	-1,4 ± 0,2	2,3 ± 0,2
	1×10 ⁻³	69,3	70,2	89,5 ± 2,3	90,5 ± 0,5	-0,5 ± 0,4	2,3 ± 0,2
	6×10 ⁻⁴	59,6	70,5	87,5 ± 1,1	91,2 ± 0,3	-0,6 ± 0,3	1,4 ± 0,2
	3×10 ⁻⁴	55,5	56,3	64,3 ± 2,0	90,2 ± 0,4	-0,6 ± 0,2	2,1 ± 0,2
V-S1	0,01	63,6	74,0	56,7 ± 4,6	90,1 ± 0,4	-1,6 ± 0,3	3,0 ± 0,2
	6×10 ⁻³	65,2	78,0	65,5 ± 1,9	90,8 ± 0,4	-1,9 ± 0,3	2,4 ± 0,1
	3×10 ⁻³	62,3	74,3	54,5 ± 2,2	90,6 ± 0,4	-1,4 ± 0,2	1,9 ± 0,1
	1×10 ⁻³	50,1	71,5	59,5 ± 2,2	90,6 ± 0,4	-1,5 ± 0,3	2,0 ± 0,2
	6×10 ⁻⁴	55,7	67,6	61,0 ± 3,7	91,0 ± 0,4	-1,3 ± 0,3	1,6 ± 0,2
V-S2	3×10 ⁻³	62,0	71,6	59,3 ± 3,5	89,9 ± 0,4	-0,6 ± 0,3	1,1 ± 0,2
	1×10 ⁻³	48,2	68,3	53,2 ± 1,3	90,3 ± 0,3	-0,6 ± 0,3	0,9 ± 0,2
	6×10 ⁻⁴	48,8	67,3	60,7 ± 3,2	90,7 ± 0,5	-0,9 ± 0,3	0,7 ± 0,1
	3×10 ⁻⁴	55,5	69,5	59,2 ± 1,5	90,6 ± 0,5	-0,9 ± 0,2	0,7 ± 0,1
V-S3	0,03	65,8	64,8	71,0 ± 2,2	86,8 ± 0,5	-0,4 ± 0,3	2,1 ± 0,3
	0,01	74,9	73,9	77,0 ± 0,8	87,1 ± 0,8	0,1 ± 0,5	1,5 ± 0,6
	6×10 ⁻³	65,2	65,6	61,7 ± 1,3	87,9 ± 0,4	0,8 ± 0,6	-1,9 ± 0,2
	3×10 ⁻³	61,7	60,2	58,0 ± 2,2	87,6 ± 0,4	-0,5 ± 0,1	1,7 ± 0,1
	1×10 ⁻³	43,6	45,8	58,0 ± 0,8	87,5 ± 0,5	-0,6 ± 0,3	1,4 ± 0,1

Formulace s *in-house* syntetizovaným urychlovačem na bázi vanadu (**V-S1**) byla testována v koncentrační řadě 0,01 – 6×10⁻⁴ hm. % V. U nejvyšší testované koncentrace 0,01 hm. % V je pozorovatelné mírné předávkování, jelikož dochází k dosažení nižší relativní tvrdosti (74,0 %), než je tomu u nižší koncentrace (6×10⁻³ hm. % V – 78,0 %). Právě tuto nižší koncentraci lze považovat za optimální. Dosahuje nejvyšší relativní tvrdosti v celé koncentrační řadě po 100 dnech od aplikace. Testované koncentrace splňují také trend, že se snižující koncentrací se snižuje i relativní tvrdost. Nejvyšší tloušťka byla naměřena u zvolené optimální koncentrace. Vzhledem k tomu, že i u ostatních testovaných koncentrací došlo k vytvrzení nátěru, ale jejich finální tloušťka je nižší. Může to být způsobeno tím, že u optimální

koncentrace došlo k vyššímu zesílení, na rozdíl od ostatních koncentrací, kdy mohlo více odcházet rozpouštědlo. Dalšími hodnocenými údaji pro tuto formulaci byly parametry barevnosti. Parametr L^* nabýval v celé koncentrační řadě přibližně stejných hodnot. Naproti tomu u parametru a^* se vymyká zvolená optimální koncentrace, která dosahuje nejvyššího posunu ve směru osy $-a^*$ ($-1,9 \pm 0,3$). V případě zbývajících koncentrací z testované řady bylo dosaženo menšího posunu ve směru osy. Celkově se ale v průměru o vyšší posun v porovnání s ostatními testovanými formulacemi. Poslední vyhodnocený parametr b^* vykazuje trend, že se snižující se koncentrací dochází ke snížení posunu ve směru osy b^* . Nejvyšší posun ($3,0 \pm 0,2$) byl tedy zaznamenán pro nejvyšší koncentraci (0,01 hm. % V).

Druhá testovaná formulace s *in-house* syntetizovaným urychlovačem na bázi vanadu (V-S2) byla testována v koncentrační řadě $3 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-4}$ hm. % V. Lze říct, že v celé koncentrační řadě bylo dosaženo poměrně vyrovnaných hodnot relativní tvrdosti po 100 dnech od aplikace nátěru. Větší rozdíly mezi koncentracemi jsou více patrné v porovnání tloušťky. Zde bylo dosaženo téměř totožných výsledků pro koncentraci 3×10^{-3} , 6×10^{-4} a 3×10^{-4} hm. % V. Lze tedy vyloučit koncentraci 1×10^{-3} hm. % V jako optimální. V případě vyhodnocení parametrů barevnosti L^* , a^* a b^* bylo dosaženo velmi podobných výsledků, ze kterých nebylo možné určit optimální koncentraci zvolené testované formulace ve vztahu k barevnosti.

Poslední formulace s *in-house* syntetizovaným urychlovačem na bázi vanadu (V-S3) byla testována v koncentrační řadě $0,03 - 1 \times 10^{-3}$ hm. % V. Zvolené koncentrace se nejvíce přibližují testované koncentrační řadě s komerčním urychlovačem na bázi kobaltu. V případě nejvyšší koncentrace (0,03 hm. % V) bylo dosaženo nižší relativní tvrdosti po 100 dnech od nanesení než u nižší testované koncentrace (0,01 hm. % V). To dokazuje opět mírné předávkování testované formulace. Dále platí pro koncentraci 0,01 a nižší, že je splněn očekávaný trend, že s klesající koncentrací dochází i ke snižování relativní doby gelace. Nejvyšší relativní tvrdosti (73,9 %) po 100 dnech od aplikace je tedy dosaženo při koncentraci urychlovače 0,01 hm. % V. Obdobný trend je taktéž pozorován a tím i potvrzen i pro finální tloušťku nátěru. Parametr L^* dosahuje celkově nejnižších hodnot ze všech testovaných formulací. To znamená, že se jedná o nejtmaší nátěry.

3.4 Výsledky adheze k podkladu a testu chemické odolnosti

Skleněné panely, na které byly aplikovány testované formulace byly po 120 dnech od aplikace testovány na chemickou odolnost vůči MEK a také byla stanovena jejich adheze k podkladu. Obdobné testy proběhli i na ocelových panelech. V tomto případě byla klasifikována adheze k podkladu jak pro suchou, tak i mokrou adhezi. Stanovení probíhalo v případě suché adheze, po 4 dnech od aplikace testované formulace a následném dotvrzení v sušárně bylo možné provést tento test.

Tabulka 9: Výsledné klasifikace adheze k podkladu a testu chemické odolnosti vůči MEK pro testované formulace na bázi Co-C; Fe-C a Fe-S

Urychlovač	c [hm %]	Adheze			MEK test		
		120 dní ^a	suchá ^b	mokrá ^b	120 dní ^a	suchý ^b	mokrý ^b
Co-C	0,06	0B	1B	3B	4	5	5
	0,03	0B	3B	3B	4	5	5
	0,01	0B	5B	2B	4	5	5
	6×10^{-3}	3B	5B	4B	4	5	5
	3×10^{-3}	2B	5B	2B	4	5	5
Fe-C	6×10^{-4}	0B	3B	1B	4	3	0
	3×10^{-4}	0B	-	-	4	-	-
	1×10^{-4}	1B	-	-	2	-	-
	6×10^{-5}	3B	-	-	1	-	-
	3×10^{-5}	1B	-	-	0	-	-
Fe-S	6×10^{-3}	3B	2B	1B	4	5	5
	3×10^{-3}	0B	-	-	1	-	-
	1×10^{-3}	1B	-	-	2	-	-
	6×10^{-4}	0B	-	-	1	-	-
	3×10^{-4}	3B	-	-	2	-	-

Pro stanovení mokré adheze byl navíc přidán krok, ve kterém je takto připravený panel s dovytvrzenou formulací ponořen na 24 hodin do destilované vody. Po uplynutí stanovené doby je panel lehce osušen a následně je možné provést test pro stanovení mokré adheze

k podkladu. Stejný postup platil i v případě stanovené odolnosti vůči MEK, jak pro suchý, tak i pro mokrý test.

Tabulka 9 zobrazuje výsledné klasifikace adheze k podkladu a testu chemické odolnosti vůči MEK pro testované formulace na bázi Co-C; Fe-C a Fe-S. Testované koncentrace pro formulace na bázi kobaltu (**Co-C**) na skleněných panelech vykazovali pro vyšší koncentrace nižší adhezi k podkladu, a naopak pro nižší koncentrace byla adheze k podkladu vyšší. Předpokládá se, že tato úměra je způsobena tím, že ne zcela dotvrzené nátěry jsou měkčí, a tudíž jejich přilnavost k podkladu může být vyšší. Stejný trend byl potvrzen i u stanovení suché adheze na ocelových panelech. Tudíž pro nižší koncentrace byla stanovena suchá adheze na ocelovém panelu dokonce 5B, což znamená, že nedošlo po odtržení pásky k odstranění nátěru z podkladu. Největší rozdíl byl zaznamenán pro koncentraci na středu testované koncentrační řady - 0,01 hm. % Co, kdy v případě testu adheze na skleněný panel bylo dosaženo nejnižší klasifikace 0B, což znamenalo, že téměř celý film byl stržen, naopak pro stanovení suché adheze na ocelovém panelu dosahovala tato koncentrace přesně opačného výsledku, tedy 5B, kdy nedošlo ke stržení žádné části vytvrzeného filmu. Zdůvodněním může být vyšší variabilita ocelového podkladu, a tedy i vyšší tendence k podkladu přilnout, než tomu tak je u skleněného panelu. V případě stanovení mokré adheze na ocelovém podkladu byly výsledku přibližně na středu stupnice hodnocení. Pro testované formulace platí, že v průměru bylo dosaženo klasifikace mokré adheze 3B, kdy dochází ke stržení pouze části nátěru. Tento fakt značí tedy poměrně dobrou odolnost vůči vlhkému prostředí, kdy bylo dosaženo vyššího stupně pro mokrou adhezi, než tomu bylo pro adhezi na skleněných panelech.

V případě stanovené chemické odolnosti vůči MEK na skleněných panelech bylo dosaženo klasifikace 4, kdy docházelo pouze k rozleštění povrchu dovytvrzeného filmu. Formulace testované na ocelových panelech vykazovaly totožný stupeň odolnosti jak pro suchou, tak i pro mokrou zkoušku. Výsledná klasifikace byla 5, což tedy odpovídá, že nedošlo k žádné změně filmu a ani povrch nejevil žádné známky rozleptání či rozleštění.

Stanovení adheze k podkladu pro formulaci s komerčním urychlovačem na bázi železa (**Fe-C**) bylo obtížnější, jelikož bylo možné kompletní stanovení pouze pro nejvyšší testovanou koncentraci (6×10^{-4} hm. % Fe). V tomto případě byl nátěr dostatečně dotvrzený, aby bylo možné provést adhezi k podkladu jak na skleněný panel, tak i na ocelovém panelu. Nejnižšího stupně adheze bylo dosaženo pro stanovení na skleněném panelu. Naopak nejvyšší stupeň adheze byl dosažen při stanovení na ocelovém panelu a konkrétně pro suchou adhezi. Obdobně

jako u stanovení předchozí formulace, tak v případě mokré adheze k ocelovému podkladu bylo dosaženo klasifikace 1B, která je téměř mezi výše diskutovanými hodnotami. Zbývající koncentrace byly testovány pouze pro adhezi na skleněných panelech, kdy bylo dosaženo nízkého stupně adheze, a tedy docházelo ke strhávání větší plochy nátěru. Pro lepidlost, a nedostatečné dotvrzení nižších koncentrací, nebylo stanovení na ocelových panelech v tomto případě provedeno. V případě stanovení odolnosti vůči MEK byla opět testována pouze nejvyšší koncentrace pro všechny testy odolnosti. Stanovené hodnoty chemické odolnosti měly sestupný průběh. Nejvyšší stupeň odolnosti (4) byl dosažen pro stanovení na skleněném panelu, kdy došlo pouze k rozleštění povrchu filmu. V případě stanovení chemické odolnosti na ocelovém panelu za sucha bylo dosaženo stupně 3. Při tomto stupni odolnosti je možné pozorovat prohlubně či hrbolky, které jsou vytvářeny za snížené chemické odolnosti. Poslední stanovení chemické odolnosti na ocelových panelech bylo za mokra, kdy bylo dosaženo nejnižší klasifikace – tedy 0. V tomto případě došlo k penetraci MEK až v podkladu.

Formulace s *in-house* urychlovačem na bázi železa (**Fe-S**) byla kompletně testována, stejně jako v předchozím případě, pouze pro nejvyšší koncentraci (6×10^{-3} hm. % Fe). Adheze ke skleněnému podkladu byla klasifikována stupněm 3B, kdy bylo strženo maximálně 15 % ze strhávané plochy. Zajímavým faktem je, že stejného stupně adheze bylo dosaženo i pro nejnižší koncentraci 3×10^{-4} hm. % Fe. Stanovení adheze k ocelovému panelu za sucha dosahovalo o stupeň nižší adheze (2B), což odpovídá stržení nátěru až do 35 % z testované plochy. O další stupeň nižší adheze bylo dosaženo při testování na ocelovém panelu za mokra, kdy byla adheze klasifikována stupněm 1B. V tomto případě se jedná o stržení nátěru v rozmezí 35–65 %. Test chemické odolnosti vykazoval obecně vyšší klasifikaci odolnosti, než tomu tak bylo v případě komerčního urychlovače na bázi železa, a dokonce totožnou chemickou odolnost jako u komerčního urychlovače na bázi kobaltu. Pro odolnost na skleněných panelech byla klasifikace 4, došlo tedy pouze k rozleštění povrchu bez zjevných prohlubní či hrbolků. Formulace aplikované na ocelové panely nevykazovaly žádné změny při testování chemické odolnosti vůči MEK, a to v obou případech; pro suchou i mokrou variantu.

Tabulka 10 poskytuje přehled výsledných hodnot, které byly naměřeny pro formulace na bázi vanadu, a to jak v komerční, tak i *in-house* syntetizované. Na rozdíl od předchozí diskutované tabulky, byla v tomto případě stanovena jak adheze k podkladu, tak i test chemické odolnosti pro všechny testované formulace a jejich koncentrační řady.

Tabulka 10: Výsledné klasifikace adheze k podkladu a testu chemické odolnosti vůči MEK pro testované formulace na bázi vanadu

Urychlovač	Konc. [hm %]	Adheze			MEK test		
		120 dní ^a	suchá ^b	mokrý ^b	120 dní ^a	suchý ^b	mokrý ^b
V-C	6×10^{-3}	0B	0B	0B	4	5	5
	3×10^{-3}	0B	0B	0B	4	5	5
	1×10^{-3}	0B	0B	0B	4	5	5
	6×10^{-4}	0B	4B	0B	4	5	5
	3×10^{-4}	1B	1B	0B	4	5	5
V-S1	0,01	0B	4B	0B	4	5	5
	6×10^{-3}	0B	4B	0B	4	5	5
	3×10^{-3}	0B	2B	0B	4	5	5
	1×10^{-3}	0B	4B	0B	4	5	4
	6×10^{-4}	2B	5B	1B	4	5	5
V-S2	3×10^{-3}	4B	4B	0B	4	5	5
	1×10^{-3}	0B	4B	3B	4	5	5
	6×10^{-4}	1B	3B	0B	4	5	5
	3×10^{-4}	0B	3B	4B	4	5	0
V-S3	0,03	0B	4B	0B	4	5	5
	0,01	0B	4B	0B	4	5	4
	6×10^{-3}	0B	3B	0B	4	5	4
	3×10^{-3}	0B	3B	3B	4	5	5
	1×10^{-3}	0B	2B	2B	4	5	5

Komerční urychlovač na bázi vanadu (**V-C**) byl testován v koncentrační řadě 6×10^{-3} – 3×10^{-4} hm.% V. Téměř v celé koncentrační řadě byla klasifikována adheze ke skleněnému podkladu 0B, což značí to, že více než 65 % filmu bylo strženo. Pouze u nejnižší koncentrace 3×10^{-4} hm.% V byla adheze o stupeň vyšší; 1B. V případě testu adheze na ocelové panely bylo dosaženo obdobných výsledků, jako v případě skleněného podkladu. Opět byl stržen téměř celý film. V nižších koncentracích byla část filmu po stržení zachována a tím dosaženo vyššího stupně adheze k podkladu. Po ponoření do kapaliny a následnému provedení testu mokré adheze na ocelových panelech bylo zjištěno, že v případě této formulace dochází ke stržení filmu v celé koncentrační řadě, a tedy dosahuje stupně adheze 0B. Test chemické odolnosti vykazoval v celé koncentrační řadě stejné výsledky odolnosti vůči MEK. V případě testu na skleněných panelech – stupeň 4, kdy došlo pouze k rozleštění povrchu filmu. Při provedení testu chemické odolnosti na ocelových panelech byl výsledek totožný v celé koncentrační řadě jak pro mokrý způsob, tak i pro suchý. V obou případech bylo dosaženo maximální odolnosti, kdy nebylo patrné žádné narušení povrchu dovytvrzeného filmu.

In-house urychlovač na bázi vanadu (**V-S1**) byl testován v koncentrační řadě 0,01– 6×10^{-4} hm. % V. Vyjma nejnižší koncentrace bylo dosaženo stupně adheze 0, kdy bylo opět strženo více než 65 % povrchu filmu. Totožné výsledky byly získány i pro test mokré adheze na ocelových panelech. Překvapivých výsledků bylo dosaženo při testu suché adheze na ocelových panelech, kdy bylo dosaženo výrazně vyššího stupně adheze v celé koncentrační řadě převážně 4B až 5B. Došlo tedy téměř k dokonalému přilnutí k podkladu a po stržení pásky během testu nebyl oddělen film od podkladu v množství větší, než je 5 %. Výsledky testu chemické odolnosti vykazovaly v celé koncentrační řadě stejné stupně odolnosti vůči MEK. V případě testu na skleněných panelech – stupeň 4, kdy došlo pouze k rozleštění povrchu filmu. Při provedení testu chemické odolnosti na ocelových panelech byl výsledek totožný v celé koncentrační řadě jak pro mokrý způsob, tak i pro suchý. V obou případech bylo dosaženo maximální odolnosti, kdy nebylo patrné žádné narušení povrchu dovytvrzeného filmu.

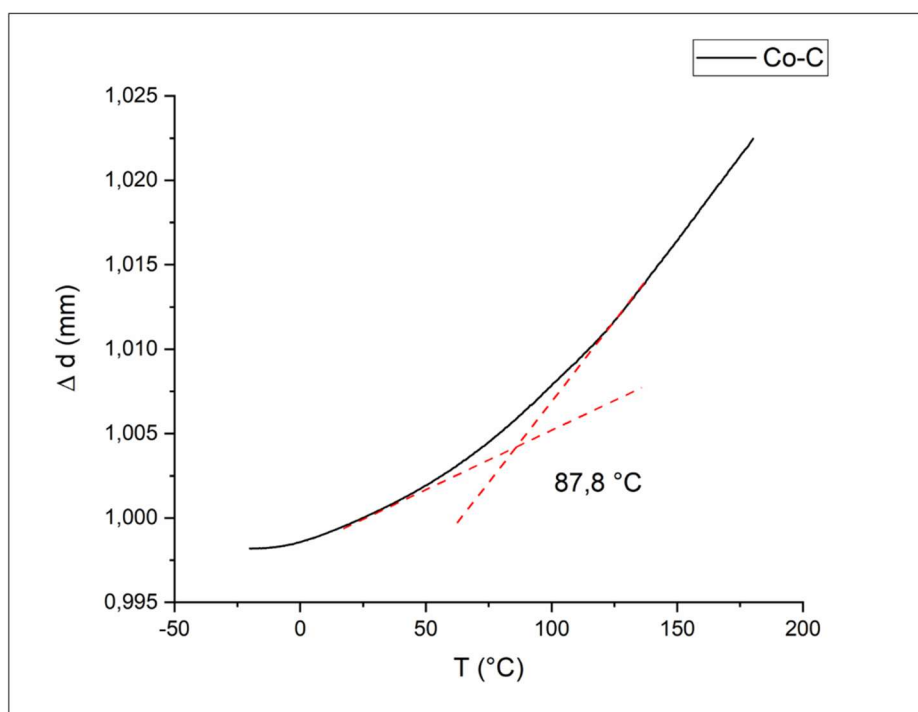
Druhý testovaný *in-house* urychlovač na bázi vanadu (**V-S2**) byl testován v koncentrační řadě 3×10^{-3} – 3×10^{-4} hm. % V. V případě stanovení adheze na skleněné panely bylo dosaženo nejvyššího stupně pro nejvyšší koncentraci (3×10^{-3} hm. % V). Naopak nejnižší stupeň adheze 0B vykazovala nejnižší koncentrace 3×10^{-4} hm. % V. Výsledky testu na ocelových panelech pro suchou adhezi dosahovali nejvyššího stupně adheze 3B a 4B. Nižší stupeň mokré adheze byl dosažen u testu na ocelových panelech. Test chemické odolnosti vykazoval v celé koncentrační řadě stejné výsledky jako test odolnosti vůči MEK. V případě

testu na skleněných panelech – stupeň 4, kdy došlo pouze k rozleštění povrchu filmu. Při provedení testu chemické odolnosti na ocelových panelech byl výsledek totožný v celé koncentrační řadě jak pro mokrý způsob, tak i pro suchý. V obou případech bylo dosaženo maximální odolnosti, kdy nebylo patrné žádné narušení povrchu dovytvrzeného filmu. Výjimkou byla nejnižší testovaná koncentrace 3×10^{-4} hm. % V, kdy při mokřím testu chemické odolnosti bylo opakovaně dosaženo stupně 0. V tomto případě došlo tedy k penetraci na ocelový podklad.

Poslední testovaný *in-house* urychlovač na bázi vanadu (V-S3) byl testován v koncentrační řadě $0,03-1 \times 10^{-3}$ hm. % V. V případě stanovení adheze ke skleněnému podkladu bylo v celé koncentrační řadě dosaženo totožného stupně klasifikace adheze – 0B. Výsledek znamená, že byl ve všech případech stržen celý film. Naopak poměrně vysokého stupně adheze bylo dosaženo při testu na ocelových panelech za sucha. Byl zde i pozorován trend, že se snižující se koncentrací dochází současně i ke snížení stupně adheze. Při testování mokré adheze bylo dosaženo pro vyšší koncentrace nejnižšího stupně adheze, a tedy odtržení celého filmu od podkladu. V případě nižších koncentrací bylo dosaženo vyššího stupně adheze, který byl zároveň totožný jako v případě testu na ocelových panelech za sucha. Test chemické odolnosti vykazoval v celé koncentrační řadě stejné výsledky odolnosti vůči MEK. V případě testu na skleněných panelech – stupeň 4, kdy došlo pouze k rozleštění povrchu filmu. Pro test chemické odolnosti na ocelových panelech za sucha bylo dosaženo opět stejných výsledků v celé koncentrační řadě, přičemž nedošlo k žádnému poškození filmu. Obdobné výsledky byly dosaženy i při mokřím testu chemické odolnosti na ocelových panelech. Pouze u koncentrací 0,01 a 6×10^{-3} hm. % V byly stupně odolnosti nižší (4). V tomto případě došlo pouze k rozleštění povrchu filmu bez dalšího zásahu.

3.5 Termomechanická analýza

Pro ověření katalytických účinků testovaných urychlovačů byla použita termomechanická analýza. Testovány byly formulace s urychlovači **Co-C**, **Fe-C**, **Fe-S**, **V-C**, **V-S1**, **V-S2**, **V-S3** ve formě válce o průměru 10 mm a výšce 2 mm. Formulace pryskyřice s urychlovačem na bázi Co sloužila jako referenční vzorek pro zbývající testované formulace. Reference v podobě použití komerčního urychlovače **Fe-C** sloužil k porovnání se syntetizovaným **Fe-S**. Obdobně byla zvolena reference v podobě **V-C** pro zbývající testované sloučeniny na bázi vanadu.



Graf 21: Odečet teploty skelného přechodu pro formulaci s **Co-C**

Graf 21 znázorňuje, jakým způsobem byla odečítána data z naměřené křivky. Vždy byly vedeny dvě tečny ze dvou bodů naměřené křivky. Jejich průsečík odpovídá právě teplotě skelného přechodu. **Tabulka 11** poskytuje přehled T_g pro testované formulace, jejichž odečty jsou k dispozici viz **Příloha A (Graf 1–3)**. Z diskutovaných výsledků je patrné, že všechny urychlovače jsou schopné produkovat uspokojivý stupeň vytvrzení ve zkoumaném systému.

Tabulka 11: Přehled teplot skelného přechodu (T_g) pro testované formulace

Urychlovač	Co-C	Fe-C	Fe-S	V-C	V-S1	V-S2	V-S3
Koncentrace	1×10^{-2}	6×10^{-5}	1×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-2}
T_g [°C]	87,8	86,2	91,0	82,1	86,7	73,3	84,9

Dle odečtených hodnot T_g lze říct, že formulace s použitými komerčními urychlovači dosahují hodnot v blízkém rozmezí 82,1–87,2 °C. U syntetizovaných formulací vyniká **Fe-S**, kde T_g dosahuje 91,0 °C a naopak nejnižší T_g 73,3 °C náleží formulace **V-S2**.

Podstatné zjištění vycházející z měření TMA bylo, že naměřená data odrážejí dlouhodobou aktivitu urychlovačů v čase, jelikož byly naměřeny na vzorcích, které byly ponechány samovolnému vytvrzení, a to po dobu dvou týdnů.

3.6 Dynamická termomechanická analýza (DMA)

Na základě předchozích výsledků testování katalytické aktivity zkoumaných urychlovačů bylo dalším krokem měření DMA. Testovány byly opět formulace s urychlovači **Co-C**, **Fe-C**, **Fe-S**, **V-C**, **V-S1**, **V-S2**, **V-S3** tentokrát ve formě kvádrů o rozměrech $50 \times 5 \times 3$ mm. Dříve stanovené tzv. optimální koncentrace se pro odlévání vzorků ukázaly být nevhodné. Jedním z důvodů byla nutnost přidat krok, který zahrnoval odvzdušnění za pomoci centrifugy (1000 ot./min.). Tento krok byl přidán z důvodu minimalizování defektů způsobených bublinkami vzduchu v odlitku. V momentě, kdy došlo ke snížení obsahu vzduchu ve formulaci, snížila se doba zpracovatelnosti přibližně 3x. Pravděpodobně z toho důvodu, že zde vzduch mohl působit inhibičně. Byly tedy vybrány takové koncentrace, u kterých se doba gelace pohybovala okolo 30 minut. To odpovídalo po působení centrifugy době přibližně 10 minut, tudíž námi stanoveného optima. **Tabulka 12 a Tabulka 13**, znázorňují přehled zvolených optimálních koncentrací.

Tabulka 12: Přehled zvolených optimálních koncentrací vhodných pro odlití vzorků A

Urychlovač	Co-C	Fe-C	Fe-C	Fe-S	Fe-S
Koncentrace [hm. %]	3×10^{-3}	3×10^{-5}	1×10^{-5}	3×10^{-4}	1×10^{-4}

Tabulka 13: Přehled zvolených optimálních koncentrací vhodných pro odlití vzorků B

Urychlovač	V-C	V-S1	V-S2	V-S2	V-S3	V-S3
Koncentrace [hm. %]	1×10^{-3}	1×10^{-3}	6×10^{-4}	3×10^{-4}	6×10^{-4}	3×10^{-4}

V některých případech byly dokonce zvoleny koncentrace dvě, jelikož se obě blížily k hodnotě 30 minut, a proto nebylo možné jasně stanovit pouze jednu koncentraci. Tato situace se týkala formulací s urychlovačem **Fe-C**, **Fe-S**, **V-S2** a **V-S3**.

Z výsledků uvedených v **Tabulka 14** je patrná katalytická aktivita u urychlovačů. Dokazují to vyšší hodnoty T_g , které se pohybují v rozmezí od 119,7–131,9 °C. Při porovnání těchto teplot lze vyvodit několik závěrů. Jedním z nich je, že u **Fe-C** je dosaženo vyšších teplot

T_g , a to v obou testovaných formulacích, oproti **Co-C** jakožto standardu. Naopak **Fe-S** dosahuje T_g o nižších hodnotách, než tomu je u **Co-C**. Nutné je tedy přihlídnout k síťové hustotě, která nám poskytla informace o tom, do jaké míry byla formulace zesítěná během vytvrzovacího procesu.

Tabulka 14: Přehled výsledných hodnot z DMA měření pro Co-C, Fe-C a Fe-S

Urychlovač	Co-C	Fe-C	Fe-C	Fe-S	Fe-S
Koncentrace [hm. %]	3×10^{-3}	3×10^{-5}	1×10^{-5}	3×10^{-4}	1×10^{-4}
T_g [°C]	125,4	131,9	130,1	121,8	119,7
Síťová hustota [mol/m ³]	5,89	7,25	18,82	9,19	2,59

Nejnižší síťové hustoty bylo dosaženo u **Fe-S** při koncentraci 1×10^{-4} , což se projevilo i na vzorku samotném, který byl na povrchu lepkavý. Tím se potvrdil i předpoklad nedokonalého zesíťení v procesu zesíťení. Vzhledem k tomu, že **Co-C** patří k nejpoužívanějším urychlovačům, bylo překvapující, že jeho síťová hustota nedosahovala příliš vysokých hodnot. To může být způsobeno přítomností rozpouštědel a inhibitorů v komerčním produktu. Nutné je konstatovat, že velmi podobných hodnot dosahovaly při stejné koncentraci i formulace **Fe-C** a **Fe-S**. Nejzajímavější hodnota ($18,82 \text{ mol/m}^3$) síťové hustoty byla vypočtena pro **Fe-C** při velmi nízké koncentraci (1×10^{-5} hm. % Fe). Což je 2,5krát vyšší hodnota síťové hustoty než u testované vyšší koncentrace. Pravděpodobně je to zapříčiněno pozvolností vytvrzovacího procesu, kde byl u formulace dostatečný čas k vytvoření většího množství uzlů polymerní sítě, a tedy i celkové vyšší hustoty sítě. Navíc je u tohoto komerčního urychlovači známo, že je účinný v právě v nízkých koncentracích [78], jeho doporučená koncentrace pro užití je 6×10^{-4} hm. % Fe [108].

Tabulka 15 poskytuje přehled formulací na bázi V. Interval hodnot T_g je velmi úzký (121,4–127,2), jelikož je dosahováno velmi podobných hodnot. V případě testování dvou koncentrací od stejného typu urychlovače byl zachován trend, že se snižující koncentrací se snižuje i hodnota T_g .

Tabulka 15: Přehled výsledných hodnot z DMA měření pro V-C, V-S1, V-S2 a V-S3

Urychlovač	V-C	V-S1	V-S2	V-S2	V-S3	V-S3
Koncentrace [hm. %]	1×10^{-3}	1×10^{-3}	6×10^{-4}	3×10^{-4}	6×10^{-4}	3×10^{-4}
T_g [°C]	121,4	121,4	127,2	126,4	124,5	123,6
Síťová hustota [mol/m ³]	16,85	14,31	43,11	22,04	24,62	28,70

Při pohledu na hodnoty síťové hustoty lze konstatovat, že obecně formulace na bázi V dosahují vyšší hodnoty síťové hustoty, než je tomu u ostatních testovaných urychlovačů. Velmi podobných hodnot nabývají formulace **V-C** a **V-S1**, jak pro T_g , tak i pro síťovou hustotu. Téměř dvojnásobné zesíťení je pozorovatelné z výstupů pro **V-S3**. I v tomto případě je dosaženo vyššího zesíťení u nižší koncentrace obdobně, jako tomu bylo pro **Fe-C**. Nejvyšší hodnota zesíťení byla získána pro **V-S2** při vyšší koncentraci, čím lze konstatovat, že při použití v této koncentraci je tento urychlovač nejúčinnější.

V případě porovnání všech testovaných formulací v rámci snižující se hodnoty T_g v řadě dostaneme:



Pokud se stejným sestupným trendem seřadíme formulace dle výsledných hodnot síťové hustoty, poté dostaneme řadu:



Na základě těchto dvou seřazení, lze pozorovat, že zvýrazněné formulace (**Fe-C**, **V-S2** a **V-S3**) vykazují uspokojivé výsledky v obou řadách. Toto porovnání je důležité zejména z pohledu účinnosti vytvrzení, kdy je dosaženo poměrně vysokého T_g spolu s vyšší síťovou hustotou.

3.7 Gravimetrické stanovení absorpce vody

Stanovení absorpce vody bylo provedeno na dovytvrzených tělískách ve tvaru kvádrů. Na základě předchozích výsledků testů byly zachovány zvolené optimální koncentrace pro pokračování testování jejich potenciálu. Tento test měl za cíl monitorovat vliv použitého urychlovače na citlivost vůči působení vody. S touto citlivostí také souvisí změny filmu, jako je například zbělení polymerního materiálu nebo snížení adheze k podkladu. Průměrné váhové přírůstky jednotlivých formulací v čase jsou uvedeny v **Tabulka 16**.

Tabulka 16: Výsledky gravimetrického sledování absorpce vody pro testované formulace s různými druhy urychlovačů

Urychlovač	Konc. [hm %]	1 den	10 den	30 den	120 den
Co-C	3×10^{-3}	0,7 ± 0,0	1,2 ± 0,0	1,8 ± 0,2	1,0 ± 0,0
Fe-C	3×10^{-5}	0,9 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,0 ± 0,1	1,2 ± 0,0
Fe-C	1×10^{-5}	1,4 ± 0,1	1,9 ± 0,1	2,2 ± 0,2	1,3 ± 0,3
Fe-S	3×10^{-4}	0,5 ± 0,0	1,2 ± 0,0	1,8 ± 0,3	1,0 ± 0,0
Fe-S	1×10^{-4}	0,6 ± 0,0	1,6 ± 0,1	2,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1
V-C	1×10^{-3}	0,5 ± 0,0	2,2 ± 0,1	2,2 ± 0,1	1,1 ± 0,1
V-S1	1×10^{-3}	0,5 ± 0,0	1,4 ± 0,1	1,7 ± 0,0	1,0 ± 0,1
V-S2	6×10^{-4}	0,5 ± 0,0	1,3 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,1 ± 0,0
V-S2	3×10^{-4}	1,1 ± 0,0	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,2 ± 0,0
V-S3	6×10^{-4}	0,4 ± 0,0	1,5 ± 0,0	1,7 ± 0,0	1,0 ± 0,0
V-S3	3×10^{-4}	0,7 ± 0,1	1,6 ± 0,0	1,8 ± 0,0	1,1 ± 0,0

U formulace s komerčním urychlovačem na bázi kobaltu (**Co-C**) byla stanovována absorpce vody pro koncentraci 3×10^{-3} hm. % Co. Dle výsledků je patrné, že vrchol absorpce byl dosažen ke 30 dni od začátku monitoringu s hodnotou 1,77 hm. %. Tzv. finální absorpce vody byla vypočtena z výsledků k 120 dni, kdy bylo dosaženo 0,99 hm. %.

V případě testovaných formulací na bázi železa jak v komerční (**Fe-C**), tak i syntetizované formě (**Fe-S**) bylo dosaženo maxima absorpce vody taktéž k 30 dni od začátku monitoringu. Dále zde byl pozorován trend, kdy došlo ke zvýšení absorpce při snížení koncentrace. To stejné platilo i v případě stanovení finální absorpce vody k 120 dni. Jak již

vyplývalo z předchozích měření, tak u formulací na bázi železa jsme se setkali s problémem nedostatečného vytvrzení. Dle těchto informací lze tedy zdůvodnit nejvyšší absorpci vody v případě těchto testovaných tělísek s urychlovači na bázi železa.

Formulace s komerčním urychlovačem na bázi vanadu (**V-C**) při koncentraci 1×10^{-3} hm. % V dosahovala svého maxima absorpce vody taktéž ke 30 dni. S hodnotou 2,17 hm. % patří k nejvyšší absorpci vody v rámci testovaných formulací, avšak finální absorpce k 120 dni byla hodnotou průměrnou (1,08 hm. %).

Formulace s *in-house* syntetizovaným urychlovačem na bázi vanadu (**V-S1**) byla testována pro koncentraci 1×10^{-3} hm. % V. Stejně jako v předchozích případech bylo dosaženo maxima absorpce vody ke 30 dni. Finální absorpce vody byla nejnižší z testovaných formulací (0,97 hm. %).

U formulace na bázi vanadu s *in-house* syntetizovaným urychlovačem (**V-S2**) byly monitorovány dvě koncentrace 6×10^{-4} a 3×10^{-4} hm. % V. Obdobně jako v případě formulace na bázi železa zde byl pozorován trend, kdy při snížení koncentrace se zvýší jak maximální absorpce, tak i finální absorpce. Obecně však patřila absorpce vody k nižším hodnotám ve srovnání s ostatními testovanými formulacemi.

U formulace na bázi vanadu s *in-house* syntetizovaným urychlovačem (**V-S3**) byly monitorovány dvě koncentrace 6×10^{-4} a 3×10^{-4} hm. % V. Stejně jako v předchozím případě zde byl pozorován trend, že při snížení koncentrace se zvýší jak maximální absorpce, tak i finální absorpce. Při porovnání s výslednými hodnotami absorpce vody pro komerční urychlovač na bázi vanadu je patrné, že práce formulace s V-S3 se nejvíce blíží právě k těmto hodnotám.

3.8 Stanovení rázové houževnatosti dle Charpy

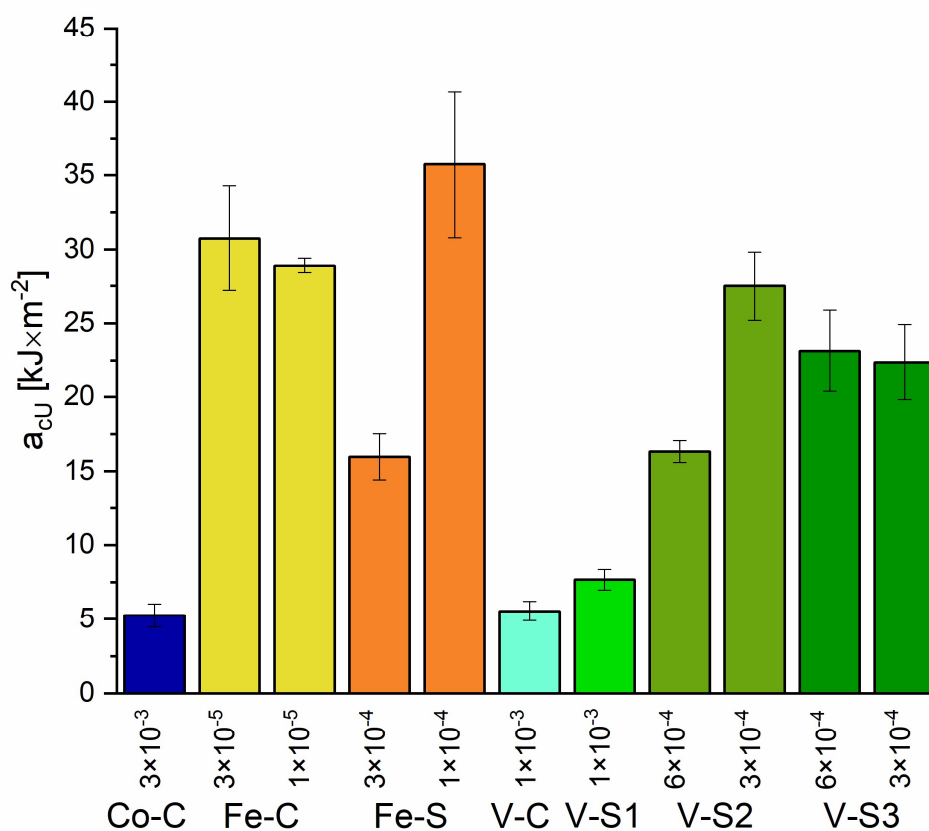
Metoda stanovení rázové houževnatosti podle Charpy byla provedena pro formulace s urychlovači **Co-C**, **Fe-C**, **Fe-S**, **V-C**, **V-S1**, **V-S2**, **V-S3**. Jako optimální koncentrace byly zvoleny ty, které dle předchozích výsledků měření jsou vhodné pro použití ve formě odlitků. V případě formulací s **Fe-C**, **Fe-S** a **V-C** byly zachovány koncentrace dvě. Testované byly dotvrzené odlitky ve formě kvádrů a rozměrech $50 \times 5 \times 3$ mm.

Tabulka 17: Přehled výsledků testu rázové houževnatosti podle Charpy

Urychlovač	c [hm. % kovu]	a_{cU} [kJ \times m ⁻²]	Typ porušení
Co-C	3×10^{-3}	$5,3 \pm 0,8$	C
Fe-C	3×10^{-5}	$30,7 \pm 3,5$	N
Fe-C	1×10^{-5}	$28,9 \pm 0,5$	N
Fe-S	3×10^{-4}	$16,0 \pm 1,6$	P
Fe-S	1×10^{-4}	$35,7 \pm 4,9$	N
V-C	1×10^{-3}	$5,6 \pm 0,7$	C
V-S1	1×10^{-3}	$7,7 \pm 0,7$	C
V-S2	6×10^{-4}	$16,3 \pm 0,7$	C
V-S2	3×10^{-4}	$27,5 \pm 2,3$	C
V-S3	6×10^{-4}	$23,1 \pm 2,8$	C
V-S3	3×10^{-4}	$27,5 \pm 2,3$	C

Tabulka 17 zobrazuje přehled výsledků testu rázové houževnatosti (a_{cU}) provedené metou Charpy, spolu se směrodatnou odchylkou měření. Dle doporučení normy je taktéž uveden typ porušení. Samotné hodnoty rázové houževnatosti udávají množství energie, které rázové kladivo ztratilo, právě při nárazu do testovaných hranolů s přihlédnutím na jeho rozměry.

V případě porovnání všech naměřených hodnot a_{cU} a je výsledkem **Graf 22**.

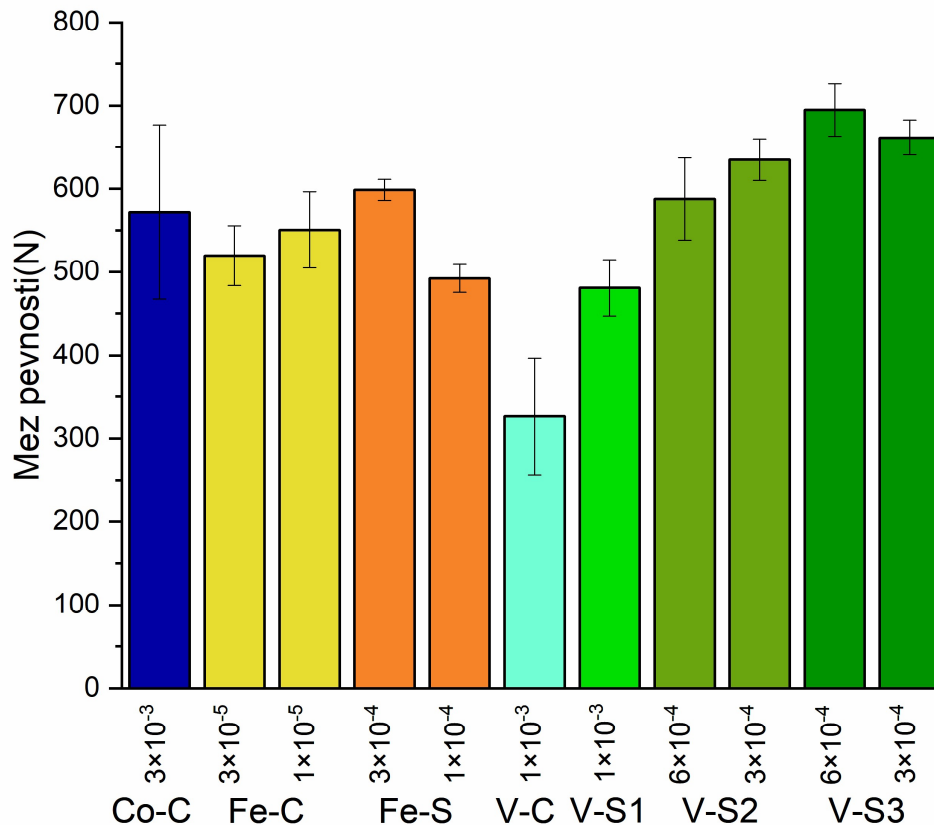


Graf 22: Grafické znázornění výsledných hodnot měření rázové houževnatosti metodou Charpy

Dle naměřených a vypočtených hodnot a_{cU} je patrné, že nejnižších hodnot nabývá systém s komerčním urychlovačem na bázi Co a V. Více než třikrát vyšších hodnot dosahuje formulace na Fe-S1 (3×10^{-5} hm. % Fe) a V-S2 (1×10^{-4} hm. % Fe), a to vždy právě pro vyšší testovanou koncentraci. Nejvyšší hodnoty rázové houževnatosti náleží formulací na bázi železa, kdy při měření nedocházelo k přelomení testovaného kvádrů, ale pouze k částečnému poškození nebo ohybu. Takovéto materiály byly na povrchu lepkavé a více pružné než materiály, které nabývaly nižších hodnot a_{cU} .

3.9 Modul pružnosti v tahu

Při stanoveních ohybových vlastností testovaných formulací polyesterové pryskyřice s různými typy urychlovačů byly sledovány následující parametry: Mez pevnosti [N]; Mez pevnosti [MPa], Modul pružnosti v tahu [MPa] a Tažnost [%].

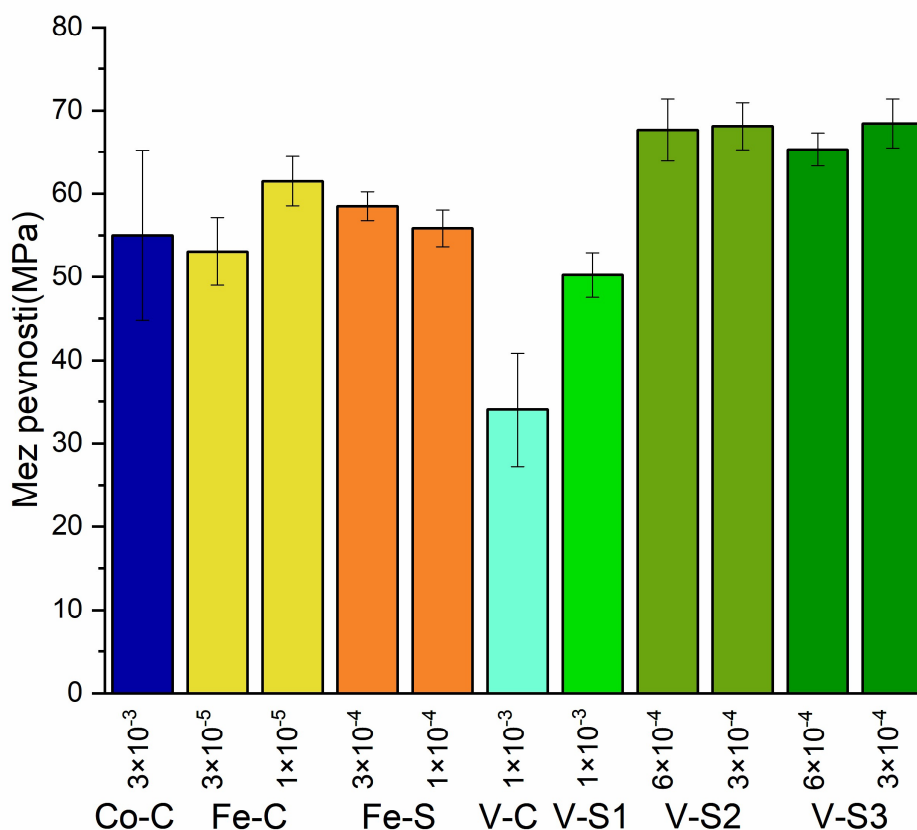


Graf 23: Výsledné hodnoty meze pevnosti [N] v tahu

Mez pevnosti v tahu [N] nám udává, jak velká síla je potřebná k deformaci testovaného tělesa. Nelze zde hovořit jasně o vlastnostech materiálu jako takového, ale vzhledem k tomu, že testované vzorky byly odlévány z formy o definovaných rozměrech, tak i tyto vzorky mají rozměry s minimální odlišností. Lze tedy mezi sebou tuto sílu porovnat na základě stejné velikosti vzorků testovaných formulací.

Z naměřených výsledků znázorněných v **Graf 23** je patrný interval síly, která byla naměřena u testovaných vzorků, a to 325–672 N. Nejnižší hodnotu nabývala formulace nenasycené polyesterové pryskyřice s komerčním urychlovačem na bázi vanadu (**V-C**). Naopak nejvyšší síla pro deformaci byla zapotřebí u formulace na bázi vanadu **V-S3**, a to dokonce pro nižší

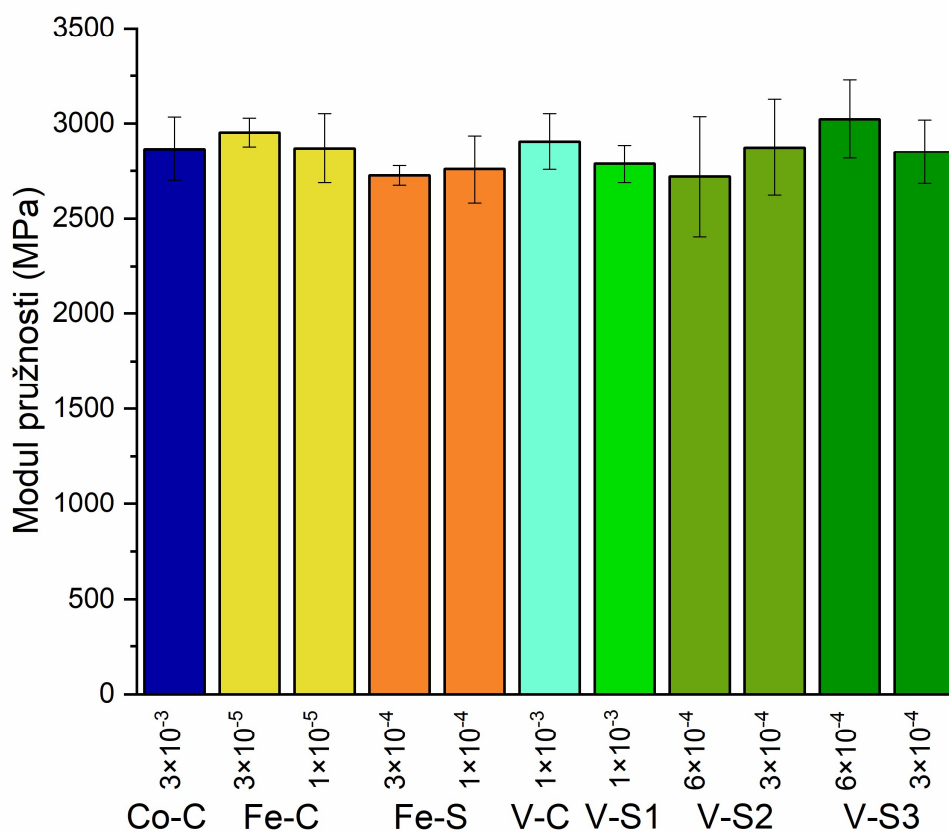
testovanou koncentrací, tedy 3×10^{-4} hm. % V. Při porovnání jednotlivých typů urychlovačů mezi sebou je vidět zajímavý trend u urychlovačů na bázi V, kde komerčně používaný V-C nedosahuje takových výsledků, jako jsou pozorovatelné u *in-house* syntetizovaných urychlovačů na bázi vanadu. Taktéž zde platí, že nižší koncentrace tohoto typu urychlovačů vyžadují vynaložení vyšší síly pro deformaci. Lze také říct, že testovaný vzorek V-S2 při vyšší koncentraci nabývá velmi podobných hodnot jako porovnávaný urychlovač na bázi kobaltu. U skupiny urychlovačů na bázi železa jsou hodnoty síly potřebné pro deformaci velmi podobné, až na Fe-S při koncentraci 3×10^{-4} hm. % Fe. U této koncentrace je pozorovatelný výkyv, při kterém je nutné dodat vyšší sílu pro deformaci tělesa, než je tomu u zbylých testovaných formulací na bázi železa.



Graf 24: Mez pevnosti [MPa] v tahu

Mez pevnosti v tahu [MPa] nám udává, jaké napětí je potřeba pro deformaci nebo i přetržení testovaného tělesa. Lze říct, že v oblasti polymerních materiálů se lze řídit trendem, při kterém je při zvyšující se mezi pevnosti zvýšena i pevnost testovaného materiálu. Na rozdíl od pevnosti v tahu [N], se již jedná obecně o přímé zjišťování vlastností daného materiálu.

Z naměřených výsledků znázorněných v **Graf 24** je patrný interval napětí, které bylo naměřeno u testovaných vzorků, a to 44–67 MPa. Nejnižší hodnota obdobně jako u vyhodnocení síly byla naměřena u komerčního urychlovače na bázi vanadu (**V-C**). Stejně tak tomu bylo i v případě naměření nejvyššího napětí, které bylo potřeba k přetržení testovaného tělíska. Toto naměřené napětí opět náleželo *in-house* syntetizovanému urychlovači na bázi vanadu (**VS-2**), konkrétně jeho nižší koncentraci 3×10^{-4} hm. % V. Při porovnání jednotlivých typů urychlovačů mezi sebou je naměření napětí pro každý typ urychlovače velice podobné, ať už v případě **V-S2** a **V-S3**, tak i v případě skupiny urychlovačů na bázi Fe. Tedy **Fe-C** a **Fe-S**.



Graf 25: Modul pružnosti v tahu [MPa]

Modul pružnosti v tahu [MPa] nám udává velikost tuhosti daného materiálu. Pro polymerní materiály může hovořit o trendu, že se zvyšující se hodnotou modulu pružnosti se zvyšuje i tuhost daného materiálu.

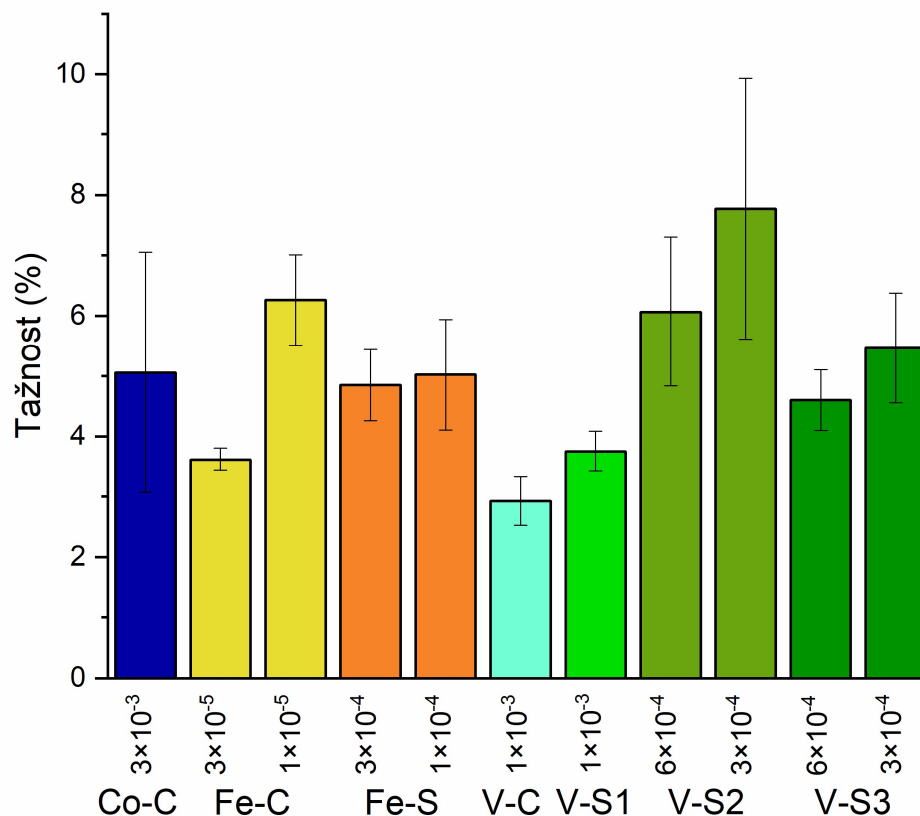
Z naměřených hodnot znázorněných v **Graf 25** je patrné, že všechny námi testované materiály se pohybují ve velmi podobných hodnotách modulu pružnosti, a to bez výrazných změn. Interval těchto hodnot se pohybuje od 2700 do přibližně 3000 MPa. Testované formulace, které náleží ke spodní hranici naměřených hodnot modulu pružnosti jsou na bázi Fe a také **V-S2**. Naopak hranici 3023 ± 206 MPa dosáhl jako jediný urychlovač **V-S3**.

Překvapivé hodnoty byly naměřeny u komerčního urychlovače na bázi V (**V-C**), který se pohyboval u vyšších hranic naměřených hodnot modulu pružnosti. Zajímavým trendem jsou také vypočtené odchylky měření. Jejich hodnoty u *in-house* syntetizovaných urychlovačů na bázi vanadu jsou oproti ostatním testovaným formulacím vyšší. To poukazuje na větší variabilitu testovaného materiálu. U ostatních testovaných skupin se tyto odchylky pohybují přibližně stejně bez větších rozdílů a zejména pak jsou srovnatelné s komerčně používaným urychlovačem na bázi Co.

Posledním hodnoceným parametrem byla tažnost [%]. Ta nám podává informaci o tom, jaké je maximum prodloužení vzorku z jeho počáteční délky, až po konečnou délku, tzn. před přetržením. Udává se v %, což vyjadřuje o kolik % původní délky se těleso prodloužilo. V případě polymerních systémů můžeme hovořit o trendu, kdy se zvyšující se tažností klesá modul pružnosti. Těleso se tedy méně tuhé a lépe dochází k prodloužení.

Z naměřených hodnot znázorněných v **Graf 26** je patrné, že námi testované vzorky nedosahují vysokých hodnot tažnosti. Interval těchto hodnot se pohybuje přibližně od 3 do 8 %. Nižší tažnost je zapříčiněna také poměrně vyrovnaným modulem pružnosti v tahu.

Souhrnná **Tabulka 18** spolu se směrodatnými odchylkami nám podává ucelený přehled o výše popsáných skutečnostech. Díky těmto parametrům jsou známy vlastnosti jednotlivých testovaných formulací s různými typy urychlovačů.



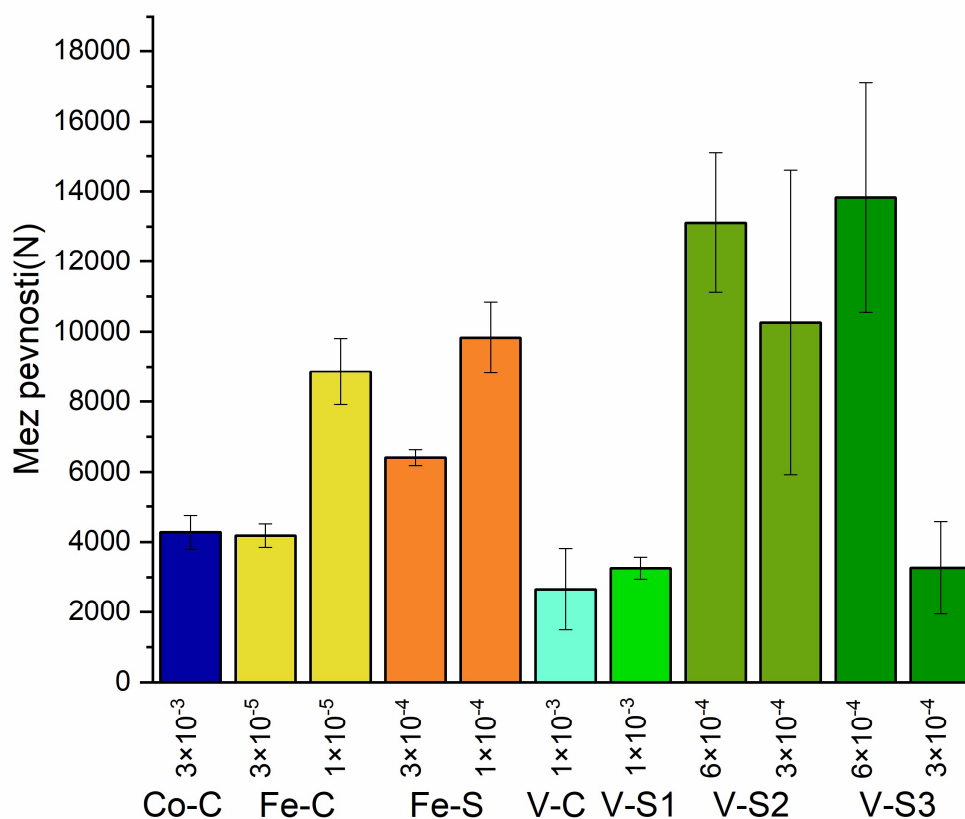
Graf 26: Tažnost [%]

Tabulka 18: Souhrnná tabulka vyhodnocených parametrů pro stanovení tahových vlastností materiálu.

Urychlovač	Koncentrace [hm. %]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Tažnost [%]
Co-C	3×10^{-3}	$565,9 \pm 110,6$	$54,4 \pm 10,8$	2867 ± 167	$5,1 \pm 2,0$
Fe-C	3×10^{-5}	$505,0 \pm 46,3$	$51,6 \pm 5,0$	2953 ± 75	$3,6 \pm 0,2$
Fe-C	1×10^{-5}	$519,5 \pm 41,1$	$58,1 \pm 2,3$	2870 ± 182	$6,3 \pm 0,7$
Fe-S	3×10^{-4}	$585,3 \pm 6,3$	$57,2 \pm 1,0$	2726 ± 52	$4,9 \pm 0,6$
Fe-S	1×10^{-4}	$480,2 \pm 29,8$	$54,5 \pm 3,2$	2759 ± 177	$5,0 \pm 0,9$
V-C	1×10^{-3}	$325,4 \pm 71,5$	$33,9 \pm 7,0$	2905 ± 147	$2,9 \pm 0,4$
V-S1	1×10^{-3}	$480,7 \pm 34,0$	$50,2 \pm 2,7$	2787 ± 99	$3,8 \pm 0,3$
V-S2	6×10^{-4}	$556,0 \pm 44,8$	$64,1 \pm 4,7$	2720 ± 316	$6,1 \pm 1,2$
V-S2	3×10^{-4}	$627,6 \pm 24,7$	$67,3 \pm 3,0$	2875 ± 353	$7,8 \pm 2,2$
V-S3	6×10^{-4}	$660,6 \pm 20,1$	$65,2 \pm 1,9$	3023 ± 206	$4,6 \pm 0,5$
V-S3	3×10^{-4}	$672,0 \pm 20,2$	$66,3 \pm 3,0$	2851 ± 167	$5,5 \pm 0,9$

3.10 Modul pružnosti v tlaku

Při stanovení vlastností testovaných formulací polyesterové pryskyřice s různými typy urychlovačů v tlaku byly sledovány následující parametry: Mez pevnosti [N]; Mez pevnosti [MPa], Modul pružnosti v tlaku [MPa] a Deformace při stlačení Δ [%].

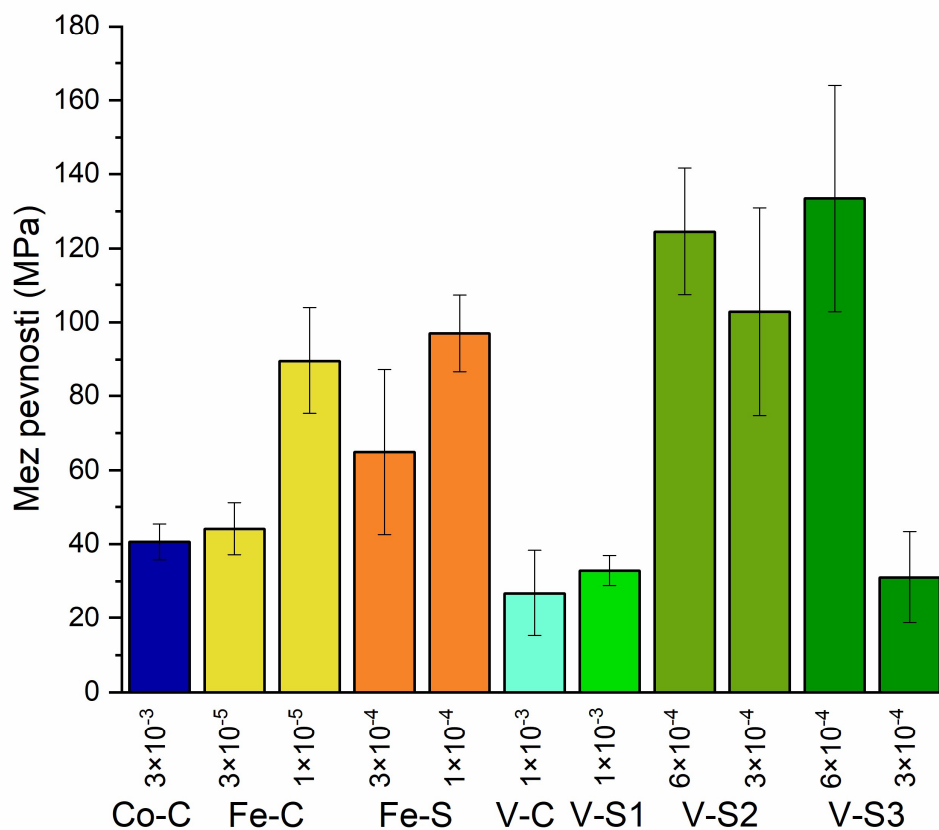


Graf 27: Výsledné hodnoty meze pevnosti [N] v tlaku

Mez pevnosti v tlaku [N] nám udává, jak velká síla je potřebná k deformaci testovaného tělesa. Obdobně jako u stanovení meze pevnosti v tahu zde nelze hovořit jasně o vlastnostech materiálu jako takového, ale lze zde mezi sebou porovnávat tyto síly v důsledku stejné velikosti vzorků testovaných formulací.

Z naměřených výsledků znázorněných v **Graf 27** je patrné, že nejnižší hodnotu nabývala formulace nenasycené polyesterové pryskyřice s komerčním urychlovačem na bázi vanadu (**V-C**). Naopak nejvyšší síla pro deformaci byla zapotřebí u formulace na bázi vanadu **V-S3**, stejně jako tomu bylo v případě testování modulu pružnosti v tahu. V tomto případě mez pevnosti náleží vyšší testované koncentraci, tedy 3×10^{-4} hm. % V. Při porovnání jednotlivých

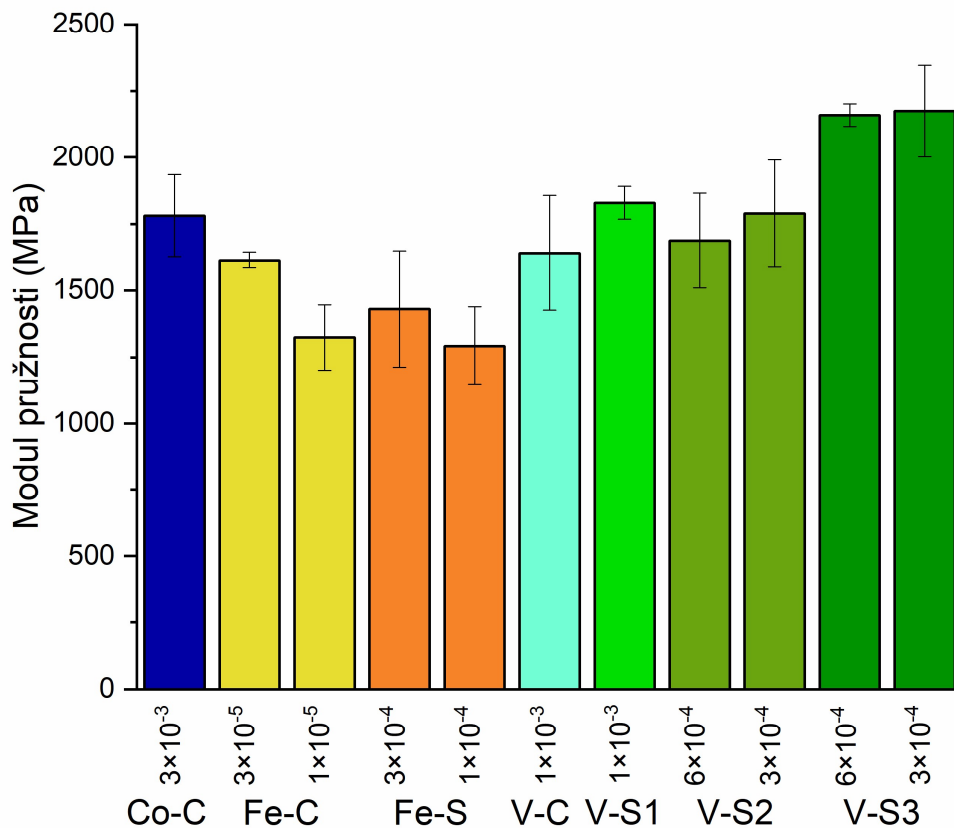
typů urychlovačů mezi sebou je vidět zajímavý trend u urychlovačů na bázi V, kde u *in-house* syntetizovaných urychlovačů na bázi vanadu pozorujeme výrazně vyšší hodnoty vynaložené síly pro deformaci. Platí zde i trend, že s vyšší koncentrací urychlovače ve formulaci, je zvýšena i síla potřebná k deformaci. Naopak tento trend v tomto případě neplatí pro formulaci **Fe-S**, kde pro nižší koncentraci je potřebná vyšší síla pro deformaci. To může být způsobeno známým jevem tzv. předávkování, které se u těchto komplexů může při vyšších koncentracích vyskytovat s následným opačným projevem předpokládaných vlastností. Téměř identických výsledků dosahovaly formulace na klasické bázi kobaltu a komerčního železa. Přesto byla tato síla více než třikrát menší, než tomu bylo u **V-S3** 6×10^{-4} hm. % V.



Graf 28: Mez pevnosti [MPa] v tlaku

Z naměřených výsledků znázorněných v **Graf 28** je patrný interval napětí, které bylo naměřeno u testovaných vzorků, a to 27–133 MPa. Nejnižší hodnota obdobně jako u vyhodnocení síly byla naměřena u komerčního urychlovače na bázi vanadu (**V-C**). Stejně jako v případě vyhodnocování síly potřebné k deformaci, tak i v tomto případě nabývala formulace se urychlovačem na bázi vanadu při koncentraci 6×10^{-4} hm. % V. Při porovnání

jednotlivých typů urychlovačů mezi sebou jsou zde patrné tři skupiny. První skupinou nabývajících nejvyšších hodnot naměřeného napětí jsou formulace s *in-house* syntetizovanými urychlovači na bázi vanadu, vždy pro vyšší testovanou koncentraci. Druhou jasně odlišitelnou skupinou nižší koncentrace testovaných formulací na bázi železa, které vytvářejí pomyslnou střední linii hodnot. Třetí skupinu tvoří takové formulace, které nedosahují napětí 45 N. V tomto případě platí, že se jedná o křehčí materiály, u kterých dochází při poměrně nízkém materiálovém napětí k okamžité deformaci.

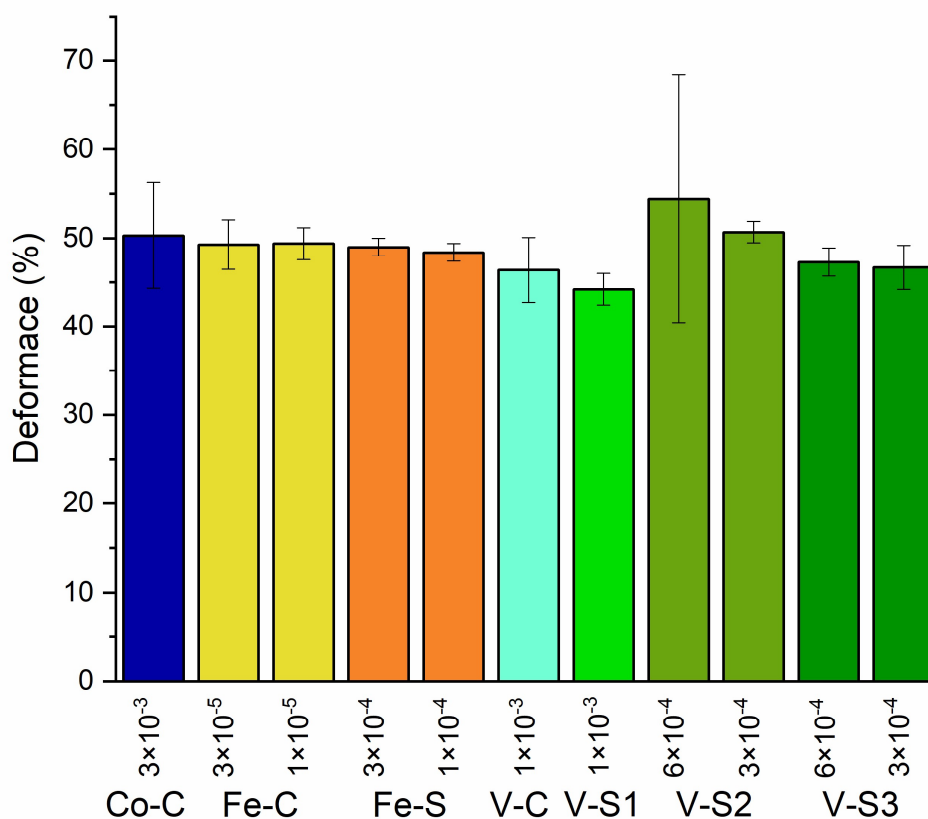


Graf 29: Modul pružnosti v tlaku [MPa]

Prostřednictvím modulu pružnosti v tahu [MPa] byla sledována tuhost daného materiálu. I v případě testování tahových vlastností, pro polymerní materiály platí, že se zvyšující se hodnotou modulu pružnosti se zvyšuje i tuhost daného materiálu.

Z naměřených hodnot znázorněných v **Graf 29** je patrný interval hodnot, ve kterém se testované formulace pohybovaly: 1292–2174 MPa. Napříč těmito výsledky je pozorovatelný trend, při kterém lze pozorovat, že formulace, které dosahovaly nízkých hodnot pro mez

pevnosti, v rámci modelu pružnosti nabývají naopak nejvyšších hodnot. Z toho vyplývá, že při vynaložení nižší síly a dosažení tak nižšího napětí v materiálu takovýto materiál vykazuje vyšší pružnost. Například z výsledků pro diskutované formulace na bázi železa a jejich nižší koncentrace je patrné, že nedošlo k takovému dramatického rozdílu hodnot meze pevnosti a modulu pružnosti. Pro tyto materiály tedy platí, že je nutné vynaložit vyšší sílu k tomu, aby došlo k deformaci tělesa, tudíž i napětí materiálu je vyšší, ale tuhost materiálu není skokově zvýšena. Nejzajímavější výsledek poskytuje formulace na bázi vanadu **V-S3** při koncentraci 6×10^{-4} hm. % V. Tato formulace dosahuje velmi vysokých hodnot pro mez pevnosti, ať už při zaměření se na sílu nebo i na napětí. Zároveň dosahuje obecně nejvyššího modulu pružnosti z testovaných formulací a utvrzuje svojí jedinečností materiálu s velmi stabilními výsledky, což dokazuje minimální odchylka naměřených hodnot.



Graf 30: Přehled výsledných hodnot deformace při stlačení Δ [%]

Graf 30 představuje přehled výsledků naměřené deformace, kterých bylo dosaženo při stanovování vlastností materiálu v tlaku. Představené hodnoty ukazují, kolikaprocentní byla deformace tělesa při maximu zatížení. Na rozdíl od předchozích diskutovaných výsledků vztahujících se k vlastnostem materiálu v tlaku a znázorněný prostřednictvím grafu, tak tyto výsledky nabývají velice podobných hodnot. Průměrná deformace je 50 ± 4 %. Přeneseně můžeme hovořit o tom, že testované materiály dosahují přibližně 50 % deformace při stlačení a jejich počáteční stav je snížen minimálně o polovinu. Taktéž je dosahováno minimálních odchylek napříč testovanými formulacemi s výjimkou formulace **V-S2** 6×10^{-4} hm. % V.

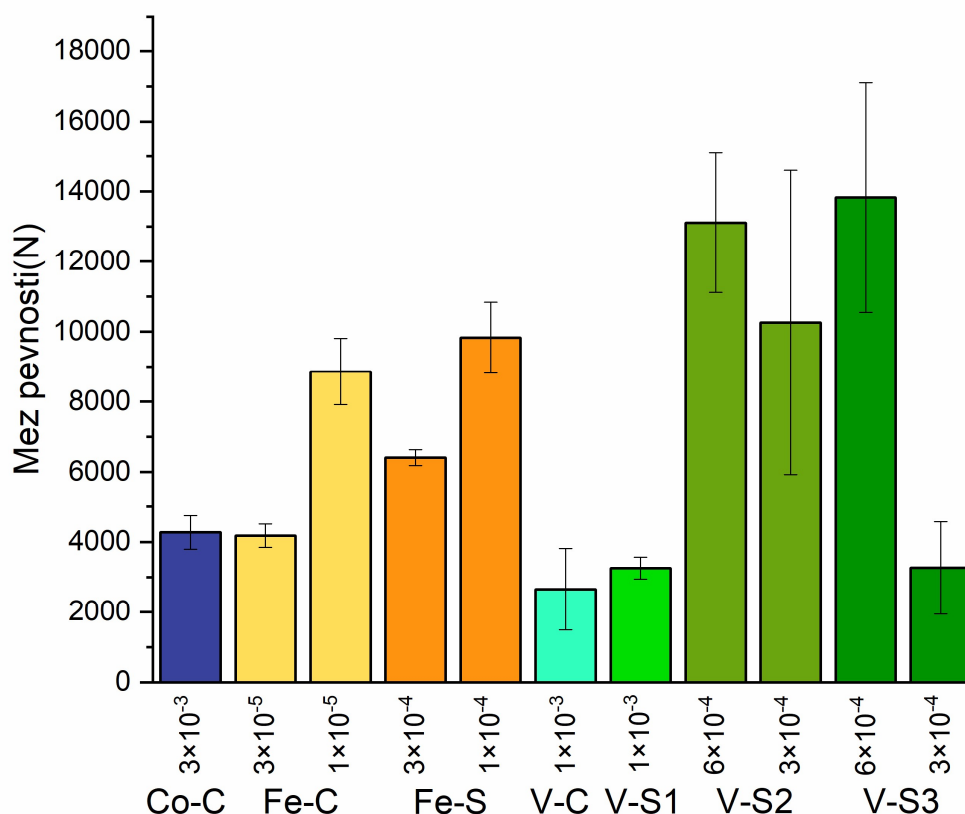
Pro ucelený přehled je přiložena souhrnná tabulka spolu se směrodatnými odchylkami. Na základě těchto i předchozích pozorovaných parametrů byly přiblíženy materiálové vlastnosti jednotlivých testovaných formulací spolu s jednotlivými rozdíly mezi nimi.

Tabulka 19: Souhrnná tabulka vyhodnocených parametrů pro stanovení tahových vlastností materiálu.

Urychlovač	Konc. [hm. %]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Δ [%]
Co-C	3×10^{-3}	$4273,2 \pm 479,4$	$40,6 \pm 4,8$	$1781,9 \pm 154,0$	$50,3 \pm 6,0$
Fe-C	3×10^{-5}	$4177,6 \pm 338,0$	$44,1 \pm 7,0$	$1615,1 \pm 30,0$	$49,3 \pm 2,8$
Fe-C	1×10^{-5}	$8863,6 \pm 942,3$	$89,6 \pm 14,3$	$1324,0 \pm 122,7$	$49,4 \pm 1,8$
Fe-S	3×10^{-4}	$6413,5 \pm 225,9$	$64,9 \pm 22,4$	$1431,0 \pm 218,5$	$49,0 \pm 1,0$
Fe-S	1×10^{-4}	$9833,8 \pm 1008,5$	$97,0 \pm 10,3$	$1292,6 \pm 146,4$	$48,4 \pm 1,0$
V-C	1×10^{-3}	$2651,7 \pm 1159,2$	$26,8 \pm 11,6$	$1642,0 \pm 216,1$	$46,4 \pm 3,7$
V-S1	1×10^{-3}	$3256,3 \pm 311,6$	$32,9 \pm 4,0$	$1830,0 \pm 61,1$	$44,2 \pm 1,8$
V-S2	6×10^{-4}	$13111,6 \pm 1988,4$	$124,5 \pm 17,1$	$1687,8 \pm 178,0$	$54,4 \pm 14,0$
V-S2	3×10^{-4}	$10264,5 \pm 4334,4$	$102,8 \pm 28,1$	$1789,4 \pm 201,3$	$50,7 \pm 1,2$
V-S3	6×10^{-4}	$13827,7 \pm 3282,1$	$133,4 \pm 30,6$	$2158,9 \pm 42,2$	$47,3 \pm 1,6$
V-S3	3×10^{-4}	$3262,7 \pm 1316,7$	$31,0 \pm 12,3$	$2174,2 \pm 171,9$	$46,7 \pm 2,5$

3.11 Modul pružnosti ohybu

Při stanovení vlastností testovaných formulací polyesterové pryskyřice s různými typy urychlovačů v ohybu byly sledovány následující parametry: Mez pevnosti [N]; Mez pevnosti [MPa], Modul pružnosti v tlaku [MPa] a deformace při stlačení Δ [%].

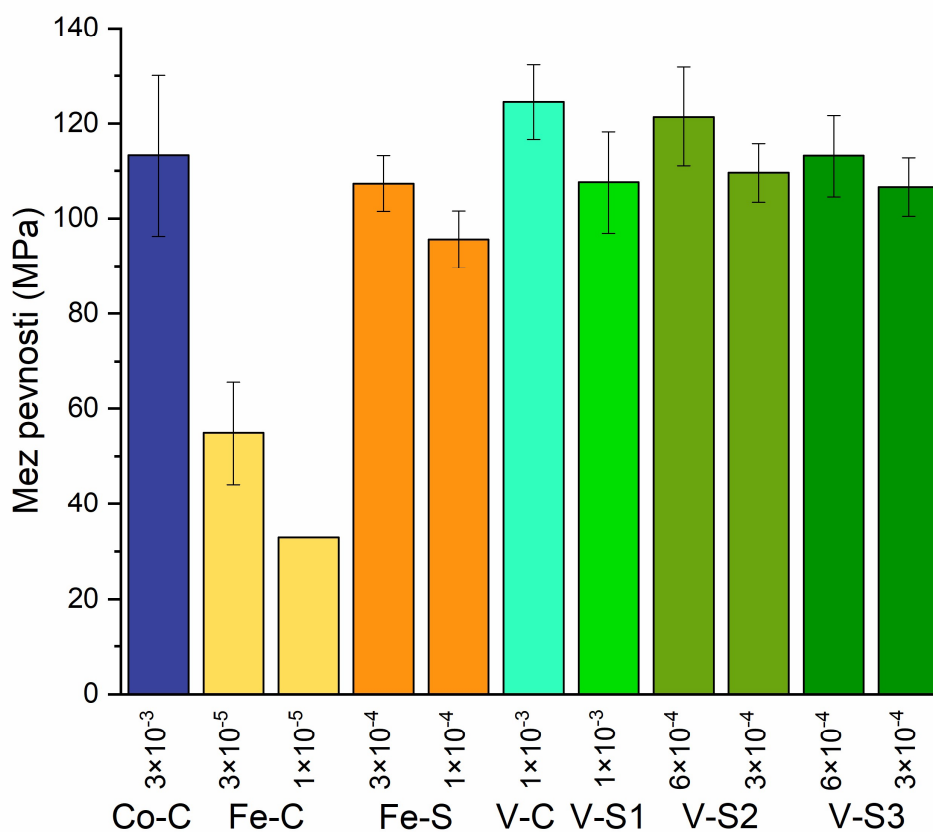


Graf 31: Výsledné hodnoty meze pevnosti [N] v ohybu

Obdobně jako v předchozích diskutovaných případech vyhonocovaná mez pevnosti v tlaku [N] nám udává, jak velká síla je potřebná k deformaci testovaného tělesa. V tomto případě se jedná o deformaci v podobně průhybu vnější části testovaného tělesa.

Z naměřených výsledků znázorněných v **Graf 31** je pozorovatelný interval síly, která byla naměřena u testovaných vzorků: 20–125 N. Nejnižší hodnoty nabývala formulace nenasycené polyesterové pryskyřice s komerčním urychlovačem na bázi železa (**Fe-C**), a to pro obě testované koncentrace. Naopak nejvyšší síla pro deformaci byla zapotřebí u formulace na bázi vanadu. Jednak to byl *in-house* syntetizovaný komplex **V-S2** a také komerční urychlovač **V-C**. V tomto případě dosahovaly oba přibližně 125 N. Pokud porovnáme výsledné hodnoty

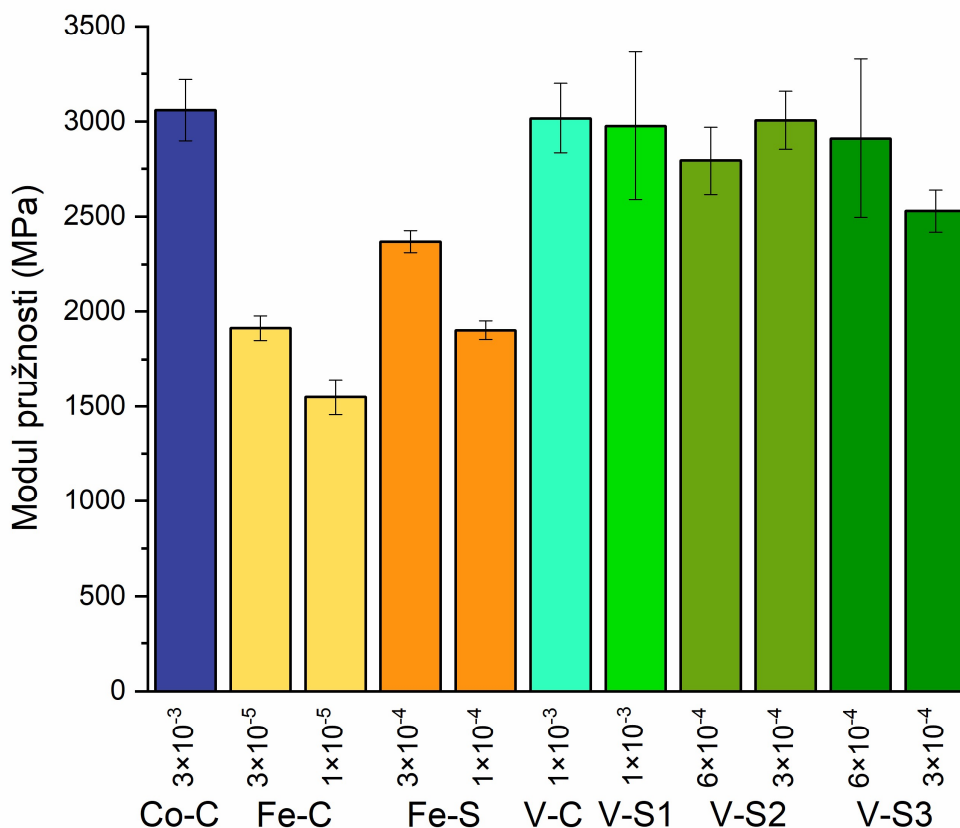
testovaných formulací s různými typy urychlovačů, tak je možné pozorovat hraniční hodnoty, tedy hodnoty minimální a maximální. Zbývající testované formulace dosahují velmi podobných výsledků meze pevnosti blížíci se středu celého měřeného rozmezí hodnot. Zajímavé je, že mezi nimi je taktéž komerčně nejpoužívanější testovaný komplex na bázi kobaltu (**Co-C**).



Graf 32: Mez pevnosti [MPa] v ohybu

Z naměřených výsledků znázorněných v **Graf 32** je pozorovatelný interval napětí, které bylo naměřeno u testovaných vzorků, a to 33–125 MPa. Nejnižší hodnota obdobně jako u vyhodnocení síly byla naměřena u komerčního urychlovače na bázi železa (**Fe-C**) pro obě testované koncentrace. Naopak nejvyšších hodnot bylo dosaženo u formulace na bázi vanadu jednak to byl *in-house* syntetizovaný komplex **V-S2** a také komerční urychlovač **V-C**. Zbývající testované formulace i v tomto případě poskytovaly velmi podobné výsledné hodnoty meze pevnosti (MPa). Na základě výše diskutovaných měření lze konstatovat, že naměřené hodnoty meze pevnosti v ohybu dosahovaly nejvyšších hodnot, v porovnání v dosaženými výsledky měření meze pevnosti v tahu či tlaku. V případě výsledků pro mez pevnosti v ohybu dosahovala

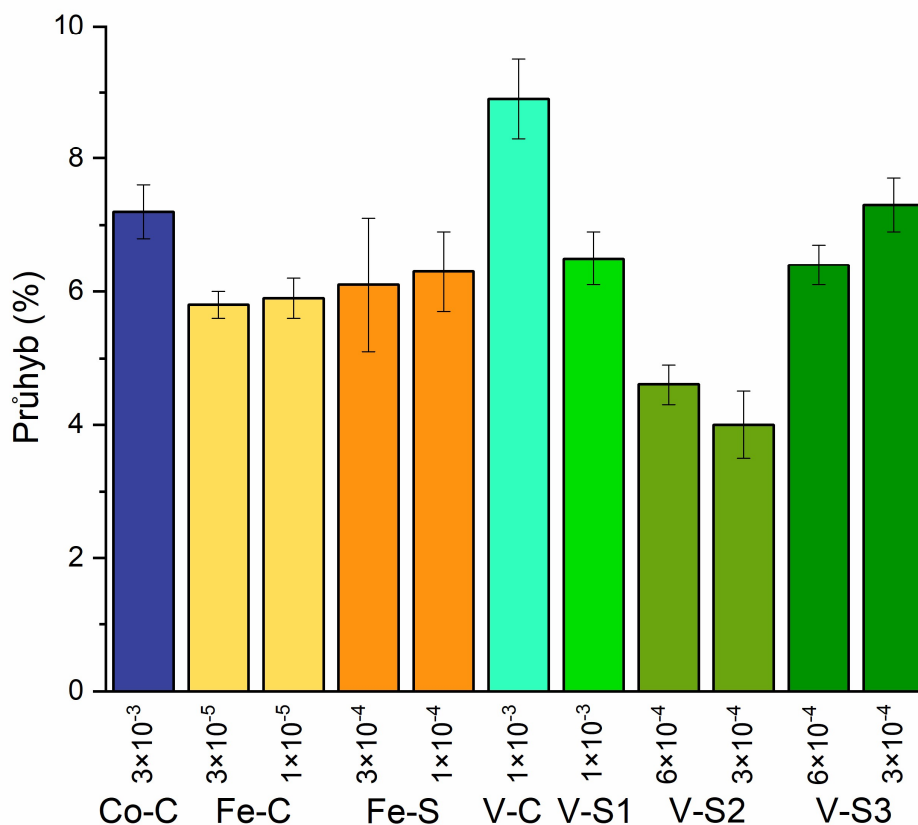
většina testovaných formulací hodnot vyšších, než je 100 N. Což v případě měření vlastností materiálu v tahu a tlaku rozhodně nenastalo v takové míře.



Graf 33: Modul pružnosti v ohybu [MPa]

Prostřednictvím modulu pružnosti v ohybu [MPa] byla sledována tuhost daného materiálu. I v případě testování ohybových vlastností, tak pro polymerní materiály platí, že se zvyšující se hodnotou modulu pružnosti se zvyšuje i tuhost daného materiálu.

Z naměřených hodnot znázorněných v **Graf 33** je patrný interval hodnot, ve kterém se testované formulace pohybovaly: 1560–3060 MPa. I v tomto případě týkajícího se ohybových vlastností jsou naměřené hodnoty pro testované formulace na bázi železa nejnižší. Toto tvrzení platí v případě komerčního urychlovače (**Fe-C**) i *in-house* syntetizovaného (**Fe-S**). Zbývající testované formulace dosahují velmi podobných hodnot modulu pružnosti okolo 3000 MPa. Zajímavým faktem jsou nejvyšší hodnoty, které náleží formulaci s komerčním urychlovačem na bázi kobaltu (**Co-C**) a také pro komerční urychlovač na bázi vanadu (**V-C**).



Graf 34: Průhyb [%]

Graf 34 představuje přehled výsledků naměřené deformace, kterých bylo dosaženo, při stanovování vlastností materiálu v ohybu. Právě z toho důvodu, že se jedná o ohyb, hovoříme v tomto případě o tzv. průhybu.

Představené hodnoty ukazují to, o kolik procent původní délky bylo testované těleso ohnuto. Na rozdíl od předchozích diskutovaných hodnot týkajících se deformací, tak v tomto případě není překročena hranice 10 %. Nejedná se o výrazné změny viditelné na testovacích tělesech. Interval hodnot je od 4 do 9 %. Nelze hovořit o výrazných změnách mezi samotnými vzorky. I přesto nejvyšších hodnot dosahovala formulace s komerčních urychlovačem na bázi vanadu (V-C). Minimální změny, a tedy nejnižší průhyb byl u formulace na bázi vanadu (V-S2). V ostatních případech bylo vždy docíleno toho, že při použití nižší testované koncentrace bylo dosaženo vyššího průhybu než u koncentrace vyšší.

Pro ucelený přehled je přiložena souhrnná tabulka spolu se směrodatnými odchylkami. Na základě těchto i předchozích pozorovaných parametrů byly přiblíženy materiálové vlastnosti testovaných formulací spolu s jednotlivými rozdíly mezi nimi.

Tabulka 20: Souhrnná tabulka vyhodnocených parametrů pro stanovení ohybových vlastností materiálu

Urychlovač	Koncentrace	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul pružnosti [MPa]	Průhyb (%)
Co-C	3×10^{-3}	$77,5 \pm 8,2$	$113,2 \pm 16,9$	$3059,9 \pm 159,8$	$7,2 \pm 0,4$
Fe-C	3×10^{-5}	$33,6 \pm 6,7$	$54,9 \pm 10,8$	$1913,5 \pm 64,3$	$5,8 \pm 0,2$
Fe-C	1×10^{-5}	$20,4 \pm 0,0$	$32,9 \pm 0,0$	$1549,5 \pm 93,7$	$5,9 \pm 0,3$
Fe-S	3×10^{-4}	$82,4 \pm 15,2$	$107,3 \pm 5,8$	$2369,8 \pm 57,4$	$6,0 \pm 1,0$
Fe-S	1×10^{-4}	$75,9 \pm 8,6$	$95,6 \pm 6,0$	$1902,3 \pm 48,2$	$6,3 \pm 0,6$
V-C	1×10^{-3}	$124,5 \pm 10,3$	$124,5 \pm 7,8$	$3016,4 \pm 183,5$	$8,9 \pm 0,6$
V-S1	1×10^{-3}	$110,3 \pm 10,5$	$107,6 \pm 10,7$	$2976,2 \pm 388,1$	$6,5 \pm 0,4$
V-S2	6×10^{-4}	$125,2 \pm 8,2$	$121,4 \pm 10,4$	$2792,7 \pm 177,9$	$4,6 \pm 0,3$
V-S2	3×10^{-4}	$97,2 \pm 7,5$	$109,6 \pm 6,2$	$3007,4 \pm 152,0$	$4,0 \pm 0,5$
V-S3	6×10^{-4}	$70,4 \pm 6,0$	$113,1 \pm 8,6$	$2912,1 \pm 415,4$	$6,4 \pm 0,3$
V-S3	3×10^{-4}	$75,4 \pm 9,7$	$106,6 \pm 6,1$	$2528,6 \pm 110,2$	$7,3 \pm 0,4$

3.12 Výsledky stanovení extrahovatelného podílu

Stanovení extrahovatelného podílu mělo za cíl získat informaci o obsahu nezesíťované či volné frakce dovytvrzené nenasyčené polyesterové pryskyřice a tím i stupeň zesíťení polymerní sítě. Výsledky v **Tabulka 21** jsou uváděny jako průměrný obsah gelu v procentech pro daný vzorek. Pro zjednodušení byl přidán výpočet sol obsahu.

Obecně platí, že čím vyšší je koncentrace kovu v urychlovači, tím vyšší by měl být obsah gelu. Při koncentraci 3×10^{-3} hm. % Co obsahuje pryskyřice 98,91 % gelu, což je poměrně vysoká hodnota, která poukazuje na vysokou účinnost kobaltnatého urychlovače.

Tabulka 21: Výsledné hodnoty stanovení extrahovatelného podílu

Urychlovač	c [hm. % kovu]	Obsah gelu [%]
Co-C	3×10^{-3}	$98,8 \pm 0,1$
Fe-C	3×10^{-5}	$96,9 \pm 0,3$
Fe-C	1×10^{-5}	$97,3 \pm 1,3$
Fe-S	3×10^{-4}	$96,8 \pm 0,0$
Fe-S	1×10^{-4}	$95,2 \pm 0,2$
V-C	1×10^{-3}	$99,4 \pm 0,5$
V-S1	1×10^{-3}	$99,7 \pm 0,6$
V-S2	6×10^{-4}	$97,4 \pm 0,1$
V-S2	3×10^{-4}	$96,7 \pm 1,6$
V-S3	6×10^{-4}	$98,8 \pm 0,1$
V-S3	3×10^{-4}	$98,2 \pm 0,0$

V případě dovytvrzené pryskyřice komerčním urychlovačem na bázi železa byly testovány dvě koncentrace (3×10^{-5} a 1×10^{-5} hm. % Fe). Při zvýšení koncentrace urychlovače roste i obsah gelu, ale nedosahuje takových hodnot, jak tomu bylo u **Co-C**.

Testované formulace pro koncentraci 3×10^{-4} a 1×10^{-4} hm. % Fe při použití *in-house* syntetizovaného urychlovače (**Fe-S**) vykazovaly obsah gelu mezi 95,16 – 96,17 %. Z výsledků také vyplývá, že pro oba typy urychlovačů na bázi železa je obsah sol a gel totožný.

Při koncentraci 1×10^{-3} hm. % V bylo dosaženo obsahu gelu 99,43 % pro formulace s komerčním urychlovačem na bázi vanadu. Takto vysoký obsah gelu naznačuje vysokou účinnost pro zesíťování.

In-house syntetizované urychlovače na bázi vanadu (**V-S1**, **V-S2**, **V-S3**) vykazovaly obsah gelu v rozmezí od 96,73 % do 99,71 %, kdy **V-S1** je nejúčinnější (99,71 %), zatímco **V-S2** a **V-S3** mají obsah gelu blízký **Co-C**.

Pro shrnutí bylo zjištěno, že formulace s **Co-C**, **V-C**, **V-S1**, a **V-S3** urychlovači jsou velmi účinné při zesíťování, což potvrzuje právě vysoký obsah gelu, zejména při vyšších koncentracích. Na druhou stranu formulace s urychlovačem na bázi železa (**Fe-C** a **Fe-S**) vykazují sice mírně nižší účinnost zesíťování než u kobaltnatého urychlovače, ale i přesto se jejich obsah gelu řadí k velmi účinným urychlovačům.

3.13 Výsledné hodnoty fyzikálně-mechanických vlastností zahrnující zkoušku: rychlé deformace, hloubení a ohybu

V **Tabulka 22** jsou uvedeny výsledné hodnoty pro mechanické vlastnosti. Zkouška hloubením dle Erichsenů slouží k měření tvárnosti a odolnosti vůči deformaci materiálu. Urychlovač na bázi kobaltu (**Co-C**) dosahoval hloubení >10 mm znamená, že tento vzorek vykazuje velmi dobrou tvárnost a odolnost proti deformaci. Hodnota nad 10 mm svědčí o vysoké kvalitě zesíťování a mechanické odolnosti.

Tabulka 22: Výsledky fyzikálně-mechanických vlastností testovaných formulací

Urychlovač	c [hm. % kovu]	Mechanické vlastnosti			
		Hloubení [mm]	Úder [cm]		Ohyb [mm]
			Rub	Líc	
Co-C	3×10^{-3}	>10	>100	>100	<2
Fe-C	3×10^{-5}	>10	>100	>100	<2
Fe-C	1×10^{-5}	>10	>100	>100	<2
Fe-S	3×10^{-4}	>10	>100	>100	<2
Fe-S	1×10^{-4}	>10	>100	>100	<2
V-C	1×10^{-3}	9-10	>90	>100	<2
V-S1	1×10^{-3}	9	>100	>100	<2
V-S2	6×10^{-4}	>10	>100	>100	<2
V-S2	3×10^{-4}	>10	>100	>100	<2
V-S3	6×10^{-4}	10	>100	>100	<2
V-S3	3×10^{-4}	>10	>100	>100	<2

Testované koncentrace s komerčním urychlovačem na bázi železa (**Fe-C**) vykazovaly hodnoty pro zkoušku hloubením >10 mm, což značí podobnou tvárnost, jak tomu bylo u **Co-C**. Takovéto výsledky naznačují, že i při velmi nízké koncentraci železa lze docílit zesíťování a zachovat mechanickou pevnost.

V případě použití *in-house* syntetizovaného urychlovače na bázi železa (**Fe-S**) opět obě koncentrace vykazovaly výsledky zkoušky hloubením >10 mm, což potvrzuje dobrou mechanickou odolnost vzorků.

Komerční urychlovač na bázi vanadu (**V-C**) vykazoval narozdíl od ostatních testovaných formulací výsledek zkoušky hloubením mezi 9-10 mm, z čehož vyplývá mírně nižší odolnost proti deformaci, než tomu bylo u výše diskutovaných.

Nejnižší odolnost vůči deformacím byla vyhodnocena u formulace s *in-house* syntetizovaným urychlovačem na bázi vanadu (**V-S1**); 9 mm. I přes nejnižší naměřenou hodnotu se řadí takovéto nátěry k poměrně slušně tvárným.

Obě testované formulace s *in-house* syntetizovaným urychlovačem na bázi vanadu (**V-S2**) dosahovaly výsledků testu hloubení >10 mm, což znamená, že i při velmi nízkých koncentracích vykazují velmi vysokou odolnost proti deformaci s podobným účinkem jako testované formulace s urychlovačem na bázi kobaltu či železa.

Poslední testovaná formulace s *in-house* syntetizovaným urychlovačem na bázi vanadu (**V-S3**) vykazovala pro koncentraci 6×10^{-4} hm. % V hloubení 10 mm, což ukazuje na velmi dobrý výsledek. V případě této formulace při koncentraci 3×10^{-4} hm. % V bylo dosaženo dokonce >10 mm pro test hloubení.

Obecně lze říct, že většina vzorků dosahovala hloubení >10 mm, což znamená vynikající mechanickou odolnost a tvárnost materiálu.

U zkoušky rychlé deformace byla testována odolnost materiálu vůči praskání nebo poškození právě při rychlé deformaci. Hodnoty uvedené v **Tabulka 22** představují chování vzorků jak pro rub, tak i pro líc, kdy hodnota >100 cm představuje, že při úderu 1 kg závaží v výšce 100 cm nebyla pozorována žádná deformace. Na základě výsledků v tabulce, lze konstatovat, že všechny testované formulace s různými druhy urychlovačů kromě formulace s komerčním urychlovačem na bázi vanadu (**V-C**) na lícové i rubové straně vykazují výbornou odolnost vůči rychlé deformaci (hodnota >100). Formulace, ve kterých byly použity tyto urychlovače; **Co-C**, **Fe-C**, **Fe-S**, **V-S1**, **V-S2** a **V-S3**, byly zcela srovnatelné. Obecně lze říct, že poskytují maximální ochranu proti deformaci, nezávisle na použité koncentraci kovu.

Zbývajícimi hodnotami k diskusi z **Tabulka 22** jsou výsledky zkoušky ohybem. Tato zkouška ohybem na trnu měří schopnost materiálu odolávat prasknutí nebo mechanickému poškození při ohybu. Čím je průměr trnu (v mm) menší, tím je větší pružnost a odolnost materiálu při ohybu. Hodnota <2 mm znamená, že vzorek vydrží ohyb na trnu s průměrem menším než 2 mm bez viditelného poškození. Všechny testované formulace s různými typy urychlovačů (**Co-C**, **Fe-C**, **Fe-S**, **V-C**, **V-S1**, **V-S2**, **V-S3**) vykazovaly velmi dobrou odolnost

vůči ohybu (<2 mm). Lze tedy říci, že všechny námi testované vzorky jsou velmi pružné a odolné vůči mechanickému namáhání ohybem. Nejenom, že výborná ohybová odolnost nebyla závislá pouze na typu použitého urychlovače, ale také na koncentraci, jelikož i v tomto případě platí, že bylo dosaženo stejného výsledku mechanické odolnosti vůči ohybu.

4 ZÁVĚR

Na základě provedeného výzkumu zaměřeného na katalytickou aktivitu komplexů přechodných kovů použitých pro vytvrzování nenasyčených polyesterů lze konstatovat, že k jednotlivým testům bylo přistupováno s logickou návazností. Tím bylo dosaženo prozkoumání projevů katalytické aktivity a následného ověření výsledků při navazujících či doprovodných fyzikálních a fyzikálně-mechanických testů.

Aktivita vybraných kovových iontů byla studována na komerčně dostupných a *in-house* syntetizovaných urychlovačích. Jako reference sloužil standardní urychlovač na bázi kobaltu. Vytipované komplexy přechodných kovů určené k tomuto výzkumu byly nejdříve podrobeny testu pro zjištění doby gelace. Z výsledků tohoto testu vyplynulo, že všechny vytipované formulace byly schopné dosáhnout gelace. V případě formulace s *in-house* urychlovači na bázi železa i vanadu byla dosažena výrazně kratší doba gelace než u formulací s použitím jejich komerčních alternativ.

Získaná data byla následně potvrzena prostřednictvím vytvrzovací charakteristiky. Na základě měření celých koncentračních řad a určení maximální reakční rychlosti spolu s maximální teplotou reakce bylo vyhodnoceno, že formulace s *in-house* syntetizovanými urychlovači dosahovaly až dvojnásobné reakční rychlosti ve srovnání s použitím komerčních urychlovačů. V případě maximálních teplot reakce lze konstatovat, že mezi porovnávanými urychlovači nebyl pozorován výraznější rozdíl, který by zpochybnil jejich katalytickou aktivitu. Dále byly vyhodnoceny první vytipované optimální koncentrace pro bližší pozorování.

Na základě výsledků vytvrzovací charakteristiky byla využita REAL-Time NIR spektroskopie pro monitoring konverze dvojných vazeb. Vyhodnocení probíhalo jak pro konverzi nenasyčeného polyesteru, tak i pro konverzi styrenu. Z výsledků vyplynulo, že kobaltové formulace dosahovaly rychlé reakce při vyšších koncentracích, ale jejich účinnost klesala při nižších dávkách. Formulace na bázi železa vykazovaly dva vrcholy v rychlosti reakce a naopak byly velmi efektivní při velmi nízkých koncentracích. Vanadové formulace sice reagovaly pomaleji, ale celkově dosahovaly vyšší konverze, což z nich činilo účinné systémy i při nižších koncentracích.

Pro každou formulaci byla sestavena optimalizovaná koncentrační řada, která byla dále testována na skleněných panelech. V případě výsledků relativní tvrdosti vynikaly formulace Co-C a všechny testované formulace na bázi vanadu (V-C; V-S1; V-S2; V-S3). Nejúčinnější

byly shledány ve vyšších koncentracích z testované koncentrační řady. Překvapivé výsledky poskytl test barevnosti, jelikož nebyly pozorovány značné barevné rozdíly, které by se při používání různě barevných komplexů přechodných kovů logicky mohly objevit. Na stejných filmech byly provedeny testy přilnavosti k podkladu, jejichž výsledky se pohybovaly na spodní hranici přilnavosti k podkladu. Toto tvrzení platilo pro všechny testované formulace jak při provedení adhezního testu za sucha, tak i za mokra. Naopak se projevila velmi vysoká chemická odolnost vůči MEK, a to opět v případě všech testovaných formulací. Při tomto testu docházelo maximálně k rozleštění povrchu bez penetrace na substrát.

Tyto výsledky poskytly informace, na základě kterých byly vybrány optimální koncentrace pro stanovení termomechanické analýzy již na odlitých, dovytvrzených vzorcích testovaných formulací.

Optimalizované koncentrace byly podrobeny dynamické termomechanické analýze. Formulace na bázi vanadu dosahovaly poměrně úzkého intervalu teplot skelného přechodu a vyšší síťovou hustotu ve srovnání s ostatními testovanými urychlovači. Snižující se koncentrace urychlovače vedla ke snížení T_g , avšak stále docházelo k výraznému zesítnění, zejména u formulací V-S3 a V-S2. Nejvyšší síťové hustoty bylo dosaženo u formulace V-S2 při vyšší koncentraci, což z ní činilo nejúčinnější urychlovač v testu. Naopak nejnižší síťová hustota byla dosažena u Fe-S. Překvapivě Co-C nedosahoval vysoké síťové hustoty pravděpodobně kvůli přítomnosti rozpouštědel a inhibitorů. Nejvyšší síťová hustota byla vypočtena pro Fe-C při nízké koncentraci. I přesto patřila k nízkým hustotám ve srovnání s formulací V-S2.

Formulace na bázi železa vykazovaly vyšší absorpci vody při nižších koncentracích, což souviselo s problémem nedostatečného vytvrzení. Formulace s vanadovými urychlovači dosahovaly obecně nižších hodnot absorpce vody, přičemž byl pozorován trend zvýšení absorpce při nižší koncentraci. Komerční i syntetizované urychlovače na bázi vanadu se v oblasti absorpce vody ukázaly jako srovnatelné. Výsledky potvrdily, že formulace na bázi kobaltu dosáhly průměrných hodnot absorpce vody.

V rámci testu rázové houževnatosti testovaných formulací ve formě dotvrzených odlitků bylo zjištěno, že nejnižší hodnoty nabývá systém s komerčním urychlovačem na bázi kobaltu a vanadu. Nejvyšší hodnoty rázové houževnatosti náležely formulacím na bázi železa, kdy při měření nedocházelo k přelomení testovaného kvádrů, ale pouze k částečnému poškození nebo ohybu.

Testované formulace na bázi železa a také V-S2 v případě tahových vlastností vykazovaly nižší hodnoty modulu pružnosti. Naopak nejvyšší hodnotu modulu pružnosti dosáhl urychlovač V-S3. Překvapivé hodnoty byly naměřeny u komerčního urychlovače na bázi vanadu (V-C), který se pohyboval na vyšších hranicích naměřených hodnot modulu pružnosti. Prostřednictvím modulu pružnosti v tlaku byly potvrzeny předpoklady formulací na bázi vanadu pro vyšší tuhost materiálu vyplývající z předchozích testů. Naopak problémové byly formulace na V-C a V-S1, kdy nebylo dosaženo ani průměrného výsledku formulace s Co-C. V případě modulu pružnosti v ohybu byly naměřené hodnoty pro testované formulace na bázi železa nejnižší. Toto tvrzení platí v případě komerčního urychlovače (Fe-C) i in-house syntetizovaného (Fe-S). Zbývající testované formulace dosahovaly velmi podobných hodnot modulu pružnosti.

Pro dokreslení představy o katalytické aktivitě a účinnosti dotvrzení testovaných filmů byly formulace podrobeny stanovení extrahovatelného podílu. Na základě provedených měření bylo zjištěno, že formulace s urychlovači Co-C, V-C, V-S1 a V-S3 prokázaly vysokou účinnost při zesítní, což se projevilo ve významném obsahu gelu, zejména při vyšších koncentracích. Na druhou stranu formulace s železnými urychlovači (Fe-C a Fe-S) dosáhly mírně nižší účinnosti zesítní v porovnání s kobaltovým urychlovačem, avšak i tak vykazovaly značný obsah gelu, což je řadilo mezi efektivní urychlovače.

Pro rozšíření potenciálních možností využití byly testované formulace s různými urychlovači testovány také na ocelových panelech prostřednictvím fyzikálně-mechanických zkoušek. Po provedení těchto zkoušek bylo možné konstatovat, že testované formulace dosahovaly srovnatelných výsledků jako formulace s urychlovačem na bázi kobaltu.

Na základě výsledků tohoto výzkumu lze předpokládat, že zejména testované formulace s *in-house* urychlovači na bázi vanadu mají velký potenciál nahradit urychlovače na bázi kobaltu a stát se tak ekologickou variantou. Z testovaných formulací dosahovaly nejefektivnějších a stabilních výsledků formulace V-S2 a V-S3.

Potenciál dalšího výzkumu je založen na propojení potřeb nahrazení urychlovače na bázi kobaltu ekologičtější variantou, ideálně ve spojení s užitím bez styrenového rozpouštědla. Tímto krokem by byl uspokojen nejen trh s nenasycenými polyesterovými pryskyřicemi, ale snížily by se jak zdravotní, tak i ekologické problémy spojené s touto tematikou a Green Dealem v pozadí.

5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] FATIMA, N. et al. New promoter system for the oxidative curing/drying of unsaturated polyester resin based on ascorbic acid metal complexes of cobalt and copper. *Arab. J. Sci. Eng.*, 2012, **37**, 1247-1254. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13369-012-0258-6>
- [2] ŠŇUPÁREK, J. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. Vyd. 2., dopl. a upr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2009. ISBN 978-80-7395-166-5.
- [3] MLEZIVA, J. et al. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. přeprac. vyd.* Praha: Sobotáles, 2000. ISBN: 80-85920-72-7
- [4] JANSEN, J.F. et al. Cobalt replacement in unsaturated polyester resins; going for sustainable composites. *Macromol. Symp.*, 2013, **329(1)** 142–149. DOI: <https://doi.org/10.1002/masy.201200102>
- [5] ŠTÁVA, V. et al. Catalytic effects of transition metals in the form of the salts of organic acids in the cross linking of alkyds. *Pigm. Resin Technol.*, 2008, **37(2)**, 67-72. DOI: <https://doi.org/10.1108/03699420810860400>
- [6] RAQUEZ, J.-M. et al. Thermosetting (bio) materials derived from renewable resources: A critical review. *Prog. Polym. Sci.*, 2010, **35(4)**, 487-509. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.01.001>
- [7] HOLY, C. E. et al. Site-specific cancer risk following cobalt exposure via orthopedic implants or in occupational settings: A systematic review and meta-analysis. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 2022, **129**, 105096. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2021.105096>
- [8] REGULATORY UPDATE ON COBALT AND ITS COMPOUNDS – USA. Blog [online]. 9 August 2022 [cit. 10. 10. 2024]. Dostupné z: [https://\[www.borchers.com/\]](https://www.borchers.com/)
- [9] DANZEISEN, R. et al. A tiered approach to investigate the inhalation toxicity of cobalt substances. Introduction: Cobalt's essential role in nature and technology. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 2022, **130**, 105125. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2022.105125>
- [10] DERR, R. et al. A tiered approach to investigate the inhalation toxicity of cobalt substances. Tier 2 b: Reactive cobalt substances induce oxidative stress in ToxTracker and activate hypoxia target genes. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 2022, **129**, 105120. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2022.105120>

- [11] MANDON, P. et al., Unsaturated Polyester Resins Global Market Report 2023, The Business Research Company, (n.d.)
- [12] BIRON, M. *Thermosets and composites: material selection, applications, manufacturing and cost analysis*. Elsevier, 2013. ISBN: 978-1-4557-3124-4
- [13] WILKS, E. S. *Industrial polymers handbook: products, processes, applications.*, Wiley-VCH 2001. ISBN: 3527302603
- [14] MOHD NURAZZI, N. et al. A Review: Fibres, Polymer Matrices and Composites. *Pertanika J. Sci. & Technol.*, 2017, **25**(4), 1085. ISSN: 0128-7680
- [15] POTH, U. 2. History of polyester resins. V: *Polyester and Alkyd Resins: Technical Basics and Applications*, Hannover, Germany: Vincentz Network, 2020, 13. DOI: <https://doi.org/10.1515/9783748602835-003>
- [16] *Plastics Hall of Fame. Our history. Plastics Hall of Fame.* Dostupné z: [https://\[plasticshof.org/about-us/history/\]](https://plasticshof.org/about-us/history/)
- [17] DAVE, P. N. et al. Blends, Interpenetrating Polymer Networks, and Gels of Unsaturated Polyester Resin Polymers With Other Polymers. V: *Unsaturated Polyester Resins*. Elsevier, 2019, 153. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816129-6.00006-5>
- [18] CARLETON, E. *Artificial resin from glycerol and the like*. U.S. Patent No 1897977, 1933.
- [19] PARKYN, B. Chemistry of polyester resins. *Composites*, 1972, **3**(1), 29. DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(72\)90468-5](https://doi.org/10.1016/0010-4361(72)90468-5)
- [20] BRUINS, P. F. (ed.). *Unsaturated polyester technology*. CRC Press, 1976. ISBN: 0-677-21160-0
- [21] MALIK, M. et al. Current status of unsaturated polyester resins. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 2000, **40**(2-3), 139. DOI: <https://doi.org/10.1081/MC-100100582>
- [22] FINK, J. K. *Reactive polymers: fundamentals and applications: a concise guide to industrial polymers*. William Andrew, 2017. ISBN: 978-0-12-814509-8
- [23] DUGHERI, S. et al. Polymerization inhibitors and promoters for unsaturated polyester resins; use of solid phase microextraction and gas chromatography coupled to mass spectrometry for the determination of 4-tert-butyl catechol and acetylacetone. *Eurasian J. Anal. Chem.*, 2017, **12**, 939. DOI: <https://dx.doi.org/10.12973/ejac.2017.00223a>

- [24] SMITH, A. L. UNSATURATED POLYESTER RESINS, SYMPOSIUM-Applications and Uses. *Ind. Eng. Chem.*, 1954, **(46)**8, 1612. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie50536a030>
- [25] RUDD, Chris D. et al. *Liquid moulding technologies: Resin transfer moulding, structural reaction injection moulding and related processing techniques*. Elsevier, 1997. ISBN: 1845695445
- [26] HAN, C. D. et al. Chemorheology of thermosetting resins. I. The chemorheology and curing kinetics of unsaturated polyester resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1983, **28**(10), 3155. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1983.070281014>
- [27] AKBARI, S. et al. Novel bio-based branched unsaturated polyester resins for high-temperature applications. *J of Polym. Environ.*, 2023, **32**, 2031–2044. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-023-03112-5>
- [28] BOYARD, N. et al. Morphology and cure kinetics of unsaturated polyester resin/block copolymer blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **102**(1), 149. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.23401>
- [29] VILAS, J. L. et al. Unsaturated polyester resins cure: Kinetic, rheologic, and mechanical-dynamical analysis. I. Cure kinetics by DSC and TSR. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **(79)**3, 447. DOI: [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010118\)79:3<447::AID-APP70>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010118)79:3<447::AID-APP70>3.0.CO;2-M)
- [30] DE LA CABA, K. et al. Comparative study by DSC and FTIR techniques of an unsaturated polyester resin cured at different temperatures. *Polym. Int.*, 1998, **(45)**4, 333. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199804\)45:4<333::AID-PI932>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199804)45:4<333::AID-PI932>3.0.CO;2-T)
- [31] ROMANIAK, T. H. The Use of unsaturated polyester resins for embedding biological material. *Science*, 1946, **(104)**2712, 601. DOI: [10.1126/science.104.2712.601](https://doi.org/10.1126/science.104.2712.601)
- [32] FLORY, P. J. Kinetics of the Degradation of Polyesters by Alcohols I. *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **(62)**9, 2255 DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01866a001>
- [33] RAMIREZ, D. et al. Gel time and polymerization kinetics of unsaturated polyester resin/clay montmorillonite nanocomposites. *Polym. Compos*, 2015, **(36)**10, 1931. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.23101>
- [34] KALEDOVÁ, A. et al. *Technologie nátěrových hmot I.: pojiva, rozpouštědla a aditiva pro výrobu nátěrových hmot*. Univerzita Pardubice, 2004. ISBN 80-7194-691-5.
- [35] MA, S. C. et al. Glass transition temperature, free volume, and curing kinetics of unsaturated polyester. *Polym. J.*, 1993, **(25)**9, 897. DOI: <https://doi.org/10.1295/polymj.25.897>

- [36] DODIUK, H. (ed.). *Handbook of thermoset plastics*. William Andrew, 2021. ISBN: 978-0-12-821632-3
- [37] JARUŠEK, J. et al. *Chemie filmotvorných látek*. Univerzita Pardubice, Chemicko-technologická fakulta, 1998. ISBN 80-7194-169-7
- [38] WOLFE, J. F. *Encyclopedia of polymer science and engineering.*, 1988, 601. ISBN: 0471809446
- [39] CHERIAN, B. et al. Synthesis of unsaturated polyester resin—Effect of choice of reactants and their relative proportions. *Int. J. Polym. Mater.*, 2004, (53)10, 829. DOI: <https://doi.org/10.1080/00914030490502364>
- [40] PENCZEK, P. et al. Unsaturated polyester resins: Chemistry and technology. *Crosslinking in materials science*, 2005, 1. DOI: <https://doi.org/10.1007/b136243>
- [41] FINCH, C. A. Latices in Leather Finishing. *Applications of Synthetic Resin Latices, Latices in Diverse Applications*, 2001, 3: 1395.
- [42] DEVARAJU, S. et al. Unsaturated polyester—macrocomposites. V: *Unsaturated Polyester Resins*. Elsevier, 2019, 43. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816129-6.00002-8>
- [43] FEUER, S. S. et al. Maleic-fumaric isomerization in unsaturated polyesters. *Ind. Eng. Chem.*, 1954, (46)8, 1643. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie50536a038>
- [44] MAROUŠEK, V. *Chemie a technologie monomerů 2. přepracované vydání*. Vysoká škola chemicko technologická, 1991. ISBN: 8070803797
- [45] VANCSÓ-SZMERCSÁNYI, I. et al. Investigation of maleate-fumarate isomerization during esterification with various glycols. *J. Polym. Sci.*, 1961, (53)158, 241. DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.12005315833>
- [46] GUO, Q. et al. Improving flame retardancy and mechanical properties of halogen-free unsaturated polyester resin with diethylene glycol as comonomer. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2019, **135**, 2171. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7340-6>
- [47] GAO, Y. et al. Unsaturated polyester resin concrete: A review. *Constr. Build. Mater.*, 2019, **228**, 116709. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116709>
- [48] ASLAN, S. et al. Unsaturated polyester resins from glycolysed waste polyethyleneterephthalate: synthesis and comparison of properties and performance with virgin resin. *J. Mater. Sci.*, 1997, **32**, 2329. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1018584519173>

- [49] MATYNIA, T. et al. Synthesis of unsaturated polyesters of increased solubility in styrene. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **(101)**5, 3143. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.22898>
- [50] WILLIAMSON, J. Evidential Proximity, Independence, and the evaluation of carcinogenicity. *J. Eval. Clin. Pract.*, 2019, **(25)**6, 955. DOI: <https://doi.org/10.1111/jep.13226>
- [51] ON THE IDENTIFICATION OF CARCINOGENIC HAZARDS TO HUMANS, IARC Working Group. Cobalt, antimony compounds, and weapons-grade tungsten alloy. 2023. ISBN: 978-92-832-0198-4
- [52] JANČÁŘ, J. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2003. ISBN: 8021424435
- [53] CAO, X. et al. Control of volume shrinkage and residual styrene of unsaturated polyester resins cured at low temperatures. II. Effect of comonomer. *Polymer*, 2003, **(44)**5, 1507. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00015-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00015-6)
- [54] WU, Y. et al. A review on styrene substitutes in thermosets and their composites. *Polymers*, 2019, **11**(11), 1815. DOI: 10.3390/polym11111815
- [55] SRIARIYANUN, M. et al. Itaconic acid: A promising and sustainable platform chemical?. *Appl. Sci. Eng. Progr.*, 2019, **(12)**2, 75. DOI: 10.14416/j.asep.2019.05.002
- [56] MA, S. et al. Research progress on bio-based thermosetting resins. *Polym. Int.*, 2016, **(65)**2, 164. DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.5027>
- [57] STRONG, A. B. *Fundamentals of composites manufacturing: materials, methods and applications*. Society of manufacturing engineers, 2008. ISBN: 0-87263-854-5
- [58] VIJAYAKUMAR, C. T. et al. Investigations on the mechanism of flame retardancy in HET acid containing unsaturated polyester resins. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, **(27)**5, 1629. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1982.070270520>
- [59] VANCSÓ-SZMERCSÁNYI, I. et al. Investigation of maleate-fumarate isomerization during esterification with various glycols. *J. Polym. Sci.*, 1961, **(53)**158, 241. DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.12005315833>
- [60] LIUYANG SANJI CHEMICAL CO., LTD. Zesíťovací činidlo Triallyl Cyanurát TAC. [online]. Dostupné z: <https://cz.sanjitaic.com/> [6.6.2024].

- [61] MARTIN, J. L. et al. Comparative studies on the non-isothermal DSC curing kinetics of an unsaturated polyester resin using free radicals and empirical models. *Thermochim. Acta*, 1997, (306)1-2, 115. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00311-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00311-0)
- [62] ERICH, S. J. F. et al. Influence of catalyst type on the curing process and network structure of alkyd coatings. *Polymer*, 2006, (47)4, 1141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.12.081>
- [63] NICHOLSON, J. W., *Chemistry of Polymers*, The Royal Society of Chemistry, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1039/9781847552655>
- [64] YANG, Y.-S. et al. Curing of unsaturated polyester resins: Viscosity studies and simulations in pre-gel state. *Polym. Eng. Sci.*, 1991, (31)5, 321. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.760310505>
- [65] MEISSNER, B. et al. *Fyzika polymerů. Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Státní nakladatelství technické literatury, 1987
- [66] VANA, P. et al. Radical polymerization. *Encyclopedia of polymer science and technology*, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst306>
- [67] TULIG, T. J. et al. Molecular theory of the Trommsdorff effect. *Macromolecules*, 1981, (14)5, 1501. DOI: <https://doi.org/10.1021/ma50006a070>
- [68] TROMSDORFF, E. et al. On the Polymerization of Methyl Methacrylate. *Makromol. Chem*, 1948, 1, 169. DOI: <https://doi.org/10.1002/macp.1948.020010301>
- [69] COOK, W. D. et al. Control of gel time and exotherm behaviour during cure of unsaturated polyester resins. *Polym. Int.*, 2001, (50)1, 129. DOI: <https://doi.org/10.1002/1097-0126>
- [70] ROJAS, A. J. et al. The curing of unsaturated polyester resins in adiabatic reactors and heated molds. *Polym. Eng. Sci.*, 1981, (21)17, 1122. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.760211703>
- [71] SALLA, J. M. et al. Simulation of the curing process of an unsaturated polyester resin in adiabatic conditions. *J. Therm. Anal.*, 1994, (42), 1025. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02547125>
- [72] COOK, Wayne D. et al. Curing kinetics and thermal properties of vinyl ester resins. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, (64)4, 769. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628)
- [73] RAMIS, X. et al. Effect of the inhibitor on the curing of an unsaturated polyester resin. *Polymer*, 1995, (36)18, 3511. DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)92023-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)92023-8)
- [74] ZOLLER, A. et al. Simulation of radical polymerization of methyl methacrylate at room temperature using a tertiary amine/BPO initiating system. *Polym. Chem.*, 2015, (6)31, 5719. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5PY00229J>

- [75] SIMPSON, N., et al. The evolution of catalysis for alkyd coatings: responding to impending cobalt reclassification with very active iron and manganese catalysts, using polydentate nitrogen donor ligands. *Catalysts*, 2019, **(9)**10, 825. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal9100825>
- [76] KALENDA, P. Ferrocene and some of its derivatives used as accelerators of curing reactions in unsaturated polyester resins. *Eur. Polym. J.*, 1995, **(31)**11, 1099. DOI: [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(95\)00067-4](https://doi.org/10.1016/0014-3057(95)00067-4)
- [77] KALENDA, P. et al. Influence of methyl groups on ferrocene on rate of drying of oxidizable paints by using model compounds. *Prog. Org. Coat.*, 2006, **(56)**2-3, 111. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.01.010>
- [78] HONZÍČEK, J. et al. Helmet phthalocyaninato iron complex as a primary drier for alkyd paints. *Materials*, 2021, **(14)**5, 1220. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14051220>
- [79] GREENWOOD, N. N. *Chemie prvků I, svazek I, Informatorium, Praha (1993)*. ISBN 80-85427-38-9.
- [80] BORGE, V. V. et al. Stability of Vanadium Chalcone Complexes. V: *Stability and Applications of Coordination Compounds*, 2020, **59**. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.83186>
- [81] AMIN, Sean S., et al. Chemistry and insulin-mimetic properties of bis (acetylacetonate) oxovanadium (IV) and derivatives1. *Inorg. Chem.*, 2000, **(39)**.3, 406-416. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic9905897>
- [82] SAHANA, M. B. et al. Microstructure and properties of VO 2 thin films deposited by MOCVD from vanadyl acetylacetonate. *J. Mater. Chem.*, 2002, **(12)**2, 333-338. DOI: <https://doi.org/10.1039/B106563G>
- [83] VANDICHEL, M. et al. Mechanistic insight into the cyclohexene epoxidation with VO (acac) 2 and tert-butyl hydroperoxide. *J. Catal.*, 2012, **294**: 1-18. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.06.002>
- [84] PREININGER, O. et al. Promising drying activity of environmentally friendly oxovanadium(IV) complexes in air-drying paints. *Prog. Org. Coat.*, 2015, **88**, 191. ISSN 0300-9440.
- [85] PREININGER, O. et al. Oxovanadium (IV) complexes bearing substituted pentane-2, 4-dionate ligands: Synthesis, structure and drying activity in solvent-borne alkyd paints. *Inorganica Chim. Acta*, 2017, **462**: 16-22. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.03.008>

- [86] KALIA, S. B., et al. Synthesis, characterization and thermal degradation studies on some oxovanadium (IV) carbodithioates. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2015, **119**: 1619-1632. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4323-0>
- [87] KHOUDARY, K., et al. Synthesis of Derivatives of Di-butyldithiocarbamates. *Asian J. Chem.*, 2013, **25(2)** 962. DOI: <http://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13252>
- [88] HALLS, D. J. The properties of dithiocarbamates A Review. *Microchim. Acta*, 1969, **57**: 62-77. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01216666>
- [89] CHARAMZOVÁ, I. et al. Oxidovanadium (V) dithiocarbamates as driers for alkyd binders. *J. Coat. Technol. Res.*, 2020, **17**: 1113-1122. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00326-3>
- [90] VAN GORKUM, R. Fast autoxidation of ethyl linoleate catalyzed by [Mn (acac) 3] and bipyridine: a possible drying catalyst for alkyd paints. *Inorg. Chem.*, 2004, **43(8)**: 2456-2458. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic0354217>
- [91] MATUŠKOVÁ, E. et al. Performance of Manganese (III) Acetylacetonate in Solvent-Borne and High-Solid Alkyd Formulations. *Materials*, 2020, **(13)3**, 642.
- [92] BOUWMAN, E. et al. A study of new manganese complexes as potential driers for alkyd paints. *J. Coat. Technol. Res.* 2007, **4**: 491-503. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11998-007-9041-0>
- [93] Český normalizační institut, ČSN EN 23270: Nátěrové hmoty a jejich suroviny. Teploty a vlhkosti vzduchu pro kondicionování a zkoušení, 1994.
- [94] Český normalizační institut, ČSN EN ISO 2535 (641212), 2003.
- [95] Český normalizační institut, ČSN EN ISO 1522 (673076), 2023
- [96] Český normalizační institut, ČSN EN ISO 2808 (673061), 2020.
- [97] ASTM International. (2023). *ASTM D3359-23: Standard test methods for measuring adhesion by tape test*. West Conshohocken, PA, USA.
- [98] ASTM International. (2024). *ASTM D4752-20R24: Standard practice for measuring MEK resistance of ethyl silicate (inorganic) zinc-rich primers by solvent rub*. West Conshohocken, PA, USA.
- [99] Český normalizační institut, ČSN EN ISO 62 (640112), 2008.
- [100] Český normalizační institut, ČSN EN ISO 179-1 (640612), 2024.
- [101] Český normalizační institut, ČSN EN ISO 179-2 (640612), 2021.

- [102] Český normalizační institut, ČSN EN ISO 527-1 (640604), 2020.
- [103] Český normalizační institut, ČSN EN ISO 6427 (640240), 2014.
- [104] Český normalizační institut, ČSN EN ISO 6272-1 (673088), 2012.
- [105] Český normalizační institut, ČSN EN ISO 20482 (420406), 2014.
- [106] Český normalizační institut, ČSN EN ISO 1519 (673079), 2011.
- [107] MATUSKOVA, E. et al. Effect of accelerators on the curing of unsaturated polyester resins: kinetic model for room temperature curing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60.39: 14143-14153. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02963>

6 SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

6.1 Seznam grafů

Graf 1: Růst produkce nenasyčených polyesterových pryskyřic v čase.....	18
Graf 2: a) Obecná křivka průběhu reakce s vyznačeným inflexním bodem a koncem polymerizace. b) Reálná křivka experimentu s vyznačenou lineární částí pro stanovení parametru U'	59
Graf 3: Ilustrační graf z výsledků dynamické termomechanické analýzy.....	68
Graf 4: Výsledná závislost vlivu použitého urychlovače o daných koncentracích na čase; Co-C (černá), Fe-C (hnědá), Fe-S (červená), V-C (oranžová), V-S1 (zelená), V-S2 (modrá), V-S3 (tyrkysová).....	78
Graf 5: Vytvrzovací charakteristika pro formulace na bázi Co-C	81
Graf 6: Vytvrzovací charakteristika pro formulace na bázi Fe-C	82
Graf 7: Vytvrzovací charakteristika pro formulace na bázi Fe-S.....	83
Graf 8: Vytvrzovací charakteristika pro formulace na bázi V-C	84
Graf 9: Vytvrzovací charakteristika pro formulace na bázi V-S1	85
Graf 10: Vytvrzovací charakteristika pro formulace na bázi V-S2	86
Graf 11: Vytvrzovací charakteristika pro formulace na bázi V-S3	87
Graf 12: Grafický popis závislosti konverze styrenu na konverzi nenasyčeného polyesteru..	89
Graf 13: Vývoj rychlosti reakce konzumpce dvojných C=C vazeb	90
Graf 14: Konzumpce spotřeby dvojných C=C vazeb pro formulaci na bázi Co-C a) pro konverzi nenasyčeného polyesteru; b) pro konverzi styrenu.....	90
Graf 15: Konzumpce spotřeby dvojných C=C vazeb pro formulaci na bázi Fe-C a) pro konverzi nenasyčeného polyesteru; b) pro konverzi styrenu.....	91
Graf 16: Konzumpce spotřeby dvojných C=C vazeb pro formulaci na bázi Fe-S a) pro konverzi nenasyčeného polyesteru; b) pro konverzi styrenu.....	92
Graf 17: Konzumpce spotřeby dvojných C=C vazeb pro formulaci na bázi V-C a) pro konverzi nenasyčeného polyesteru; b) pro konverzi styrenu.....	93
Graf 18: Konzumpce spotřeby dvojných C=C vazeb pro formulaci na bázi V-S1 a) pro konverzi nenasyčeného polyesteru; b) pro konverzi styrenu.....	94
Graf 19: Konzumpce spotřeby dvojných C=C vazeb pro formulaci na bázi V-S2 a) pro konverzi nenasyčeného polyesteru; b) pro konverzi styrenu.....	95

Graf 20: Konzumpce spotřeby dvojných C=C vazeb pro formulaci na bázi V-S3 a) pro konverzi nenasyčeného polyesteru; b) pro konverzi styrenu.....	96
Graf 21: Odečet teploty skelného přechodu pro formulaci s Co-C.....	108
Graf 22: Grafické znázornění výsledných hodnot měření rázové houževnatosti metodou Charpy.....	116
Graf 23: Výsledné hodnoty meze pevnosti [N] v tahu	117
Graf 24: Mez pevnosti [MPa]v tahu	118
Graf 25: Modul pružnosti v tahu [MPa]	119
Graf 26: Tažnost [%]	121
Graf 27: Výsledné hodnoty meze pevnosti [N] v tlaku	122
Graf 28: Mez pevnosti [MPa]v tlaku	123
Graf 29: Modul pružnosti v tlaku [MPa]	124
Graf 30: Přehled výsledných hodnot deformace při stlačení Δ [%]	125
Graf 31: Výsledné hodnoty meze pevnosti [N] v ohybu	127
Graf 32: Mez pevnosti [MPa]v ohybu	128
Graf 33: Modul pružnosti v ohybu [MPa]	129
Graf 34: Průhyb [%]	130

6.2 Seznam obrázků

Obrázek 1: Přechod z kapalné fáze na tuhou při procesu vytvrzování	35
Obrázek 2: Nárůst viskozity v čase korelující s mechanismem gelace.....	38
Obrázek 3: Reálný odlitý vzorek ve tvaru kvádrů s rozměry	55
Obrázek 4: Vzorek ve tvaru kvádrů s označeným dílčím čtvercem určeným k testování absorpce vody	56
Obrázek 5: Reálný vzorek ve tvaru tzv. psí kosti.....	56
Obrázek 6: Vzorek ve tvaru válce pro zkoušku tlakem	56
Obrázek 7: Vzorek ve tvaru válce pro testování TMA	57
Obrázek 8: Schéma aparatury pro měření doby gelace	58
Obrázek 9: Schéma izolované soustavy	58
Obrázek 10: Postup přípravy vzorku pro měření REAL-Time NIR spektroskopie.....	60
Obrázek 11: Záznam IR spektra pro sledování konzumpce C=C dvojných vazeb UP a STY	60

. Obrázek 12: XYZ; *L – světlost měřené tenké vrstvy; a* – barevná škála od zelené v záporných hodnotách po červenou v kladných; b* – barevná škála od modré v záporných hodnotách po žlutou v kladných	62
Obrázek 13: Model testovaného tělesa pro stanovení rázové houževnatosti podle Charpy; l – délka (mm); b – šířka (mm); h – výška (mm); 1 – směr rázu.....	70
Obrázek 14: Metoda rázu na širší stranu dle Charpy; 1 - směr rázu; 2 - tyč rázového kyvadla; 3 - zkušební těleso; 4 - podpěra	71
Obrázek 15: Zkušební zařízení; 1 - vodící tubus; 2 - padající závaží; 3 - zarážky; 4 - upínací závaží; 5 - matrice; 6 - zkušební vzorek [104].....	75
Obrázek 16: Náčrty přístroje pro zkoušku hloubením dle Erichsena [105]	76
Obrázek 17: Zkušební zařízení typ 2; 1 - šroubovací držadlo; 2 - ohýbací část; 3 - trn; 4 - ložisko trnu; 5 - nastavovací šroub; 6 - upínací čelist; 7 - tlačná opěra [106].....	77

6.3 Seznam rovnic

Rovnice 1: Výpočet hmotnostního poměru reaktivního monomeru a nenasycené polyesterové pryskyřice.....	28
Rovnice 2: Haber-Weissův mechanismus.....	35
Rovnice 3: Iniciační fáze.....	36
Rovnice 4: Srážka dvou funkčních monomerů	36
Rovnice 5: Disproporcionace	36
Rovnice 6: Terminace při přenosu řetězce.....	37
Rovnice 7: Kinetika volné radikálové polymerace; M - koncentrace monomeru, I - koncentrace iniciátoru, f_e - faktor účinnosti iniciace, k_p , k_d , k_t - koeficienty rychlosti šíření rozkladu iniciátoru a ukončení.....	39
Rovnice 8: Teplotní změna při polymeraci; T - teplota reakční směsi, T₀ - teplota okolí, ΔH_r - reakční teplo při konstantním tlaku, m - celková hmotnost, c_p - tepelná kapacita při konstantním tlaku.	40
Rovnice 9: Závislost změny teploty na změně konverze v čase	40
Rovnice 10: Obecný vzorec pro výpočet hmotnosti urychlovače pro danou formulaci; c_f - požadovaná koncentrace formulace; m_p -hmotnost pojiva; hm. % Me - procenta kovu urychlovače.....	54
Rovnice 11: Adiabatická korekce dle Willsonovy metody.....	59

Rovnice 12: Vztah pro výpočet relativní tvrdosti; H_{rel} – relativní tvrdost [%]; t_1 – doba útlumu kyvadla pro vzorek [s]; t_2 – doba útlumu kyvadla pro standard [s].....	61
Rovnice 13: Vzorec pro výpočet reálné složky; σ_0 -amplituda napětí, ϵ_0 - amplituda deformace, δ - ztrátový úhel.....	67
Rovnice 14: Vzorec pro výpočet imaginární složky; σ_0 -amplituda napětí, ϵ_0 - amplituda deformace, δ - ztrátový úhel.....	67
Rovnice 15: Vzorec pro výpočet komplexního modulu	67
Rovnice 16: Výpočet ztrátového činitele	67
Rovnice 17: Vzorek pro výpočet síťové hustoty; G' - hodnota modulu odečtená při 200°C; R – molární plynová konstanta [J/mol.K]; T – absolutní teplota [K].....	68
Rovnice 18: Rovnice pro výpočet finální absorpce vody; m_1 - hmotnost testovaného tělíska (mg) po počátečním vysušení a před ponořením; m_2 - hmotnost testovaného tělíska (mg) po ponoření; m_3 - hmotnost testovaného tělíska (mg) po ponoření a finálním vysušení	69
Rovnice 19: Rovnice pro výpočet rázové houževnatosti metodou Charpy	69
Rovnice 20: Rovnice pro výpočet napětí; σ -hodnota příslušného napětí (MPa), F - příslušná naměřená síla (N); A - počáteční průřez zkušební tělesa (mm^2)	72
Rovnice 21: Výpočet modulu pružnosti v tahu; σ_1 - napětí (MPa) měřené při hodnotě poměrného prodloužení $\epsilon_1= 0,05$ % a σ_2 je napětí (MPa), měřené při hodnotě poměrného prodloužení $\epsilon_1= 0,25$ %	72
Rovnice 22: Výpočet deformace ohybem; ϵ_f - deformace ohybem, s - průhyb (mm), h – výška zkušební tělesa (mm), L - rozpětí (mm)	73
Rovnice 23: Výpočet modulu pružnosti v ohybu; S_i - jeden průhyb (mm), ϵ_{fi} - deformace ohybem, L - rozpětí (mm), h výška zkušební tělesa (mm).....	73
Rovnice 24: Výpočet modulu pružnosti v ohybu; E_f – modul pružnosti v ohybu; σ_{11} - napětí v ohybu (MPa), měřené při průhybu s_1 ; σ_{12} - napětí v ohybu (MPa), měřené při průhybu s_2	73
Rovnice 25: Výpočet obsahu sol ve vzorku; m_{E0} , je hmotnost vzorku před extrakcí [g]; m_{E1} , je hmotnost vzorku po extrakci [g].....	74

6.4 Seznam schémat

Schéma 1: Zjednodušené schéma struktury nenasyceného polyesteru	19
Schéma 2: Jednostupňový proces přípravy nenasyceného polyesteru.....	20
Schéma 3: Reakce nasyčené kyseliny (anhydridu) s diolem	21

Schéma 4: Druhý krok dvoustupňového procesu; přidání nenasyčené karboxylové kyseliny (anhydridu).....	21
Schéma 5: Reakce nenasyčené karboxylové kyseliny (anhydridu) s diolem	22
Schéma 6: Druhý krok dvoustupňového procesu; přidání nasycené karboxylové kyseliny (anhydridu).....	22
Schéma 7: Cis-izomer (maleinová kyselina), trans-izomer (fumarová kyselina).....	23
Schéma 8: Kopolymerace kyslíkem.....	25
Schéma 9: Adice diolů na dvojnou vazbu polyesteru.....	26
Schéma 10: Transesterifikace	26
Schéma 11: Dehydratace glykolů	27
Schéma 12: Schéma vzniku zesítné struktury polyesterové pryskyřice.....	37
Schéma 13: Vytvrzovací charakteristika; t_g – doba gelace; t_v - doba vytvrzování	39

6.5 Seznam tabulek

Tabulka 1: Vliv použitého diolu na přesmyk maleinové kyseliny na fumarovou.....	24
Tabulka 2: Vyhodnocení a klasifikace mřížkového testu	64
Tabulka 3: Stupnice pro hodnocení chemické odolnosti	65
Tabulka 4: Porovnání doby gelace pro Co-C, V-C, V-S1, V-S2 a V-S3	80
Tabulka 5: Přehled maximálních reakčních rychlostí pro testované formulace s různými typy urychlovačů.....	88
Tabulka 6: Přehled maximálních teplot reakce pro vyhodnocené optimální koncentrace.....	88
Tabulka 7: Výsledné hodnoty relativní tvrdosti, suché tloušťky a barevnosti pro Co-C; Fe-C a Fe-S.....	98
Tabulka 8: Výsledné hodnoty relativní tvrdosti, suché tloušťky a barevnosti pro testované formulace na bázi vanadu	100
Tabulka 9: Výsledné klasifikace adheze k podkladu a testu chemické odolnosti vůči MEK pro testované formulace na bázi Co-C; Fe-C a Fe-S.....	102
Tabulka 10: Výsledné klasifikace adheze k podkladu a testu chemické odolnosti vůči MEK pro testované formulace na bázi vanadu.....	105
Tabulka 11: Přehled teplot skelného přechodu (T_g) pro testované formulace	109
Tabulka 12: Přehled zvolených optimálních koncentrací vhodných pro odlití vzorků A	110
Tabulka 13: Přehled zvolených optimálních koncentrací vhodných pro odlití vzorků B	110

Tabulka 14: Přehled výsledných hodnot z DMA měření pro Co-C, Fe-C a Fe-S	111
Tabulka 15: Přehled výsledných hodnot z DMA měření pro V-C, V-S1, V-S2 a V-S3	112
Tabulka 16: Výsledky gravimetrického sledování absorpce vody pro testované formulace s různými druhy urychlovačů	113
Tabulka 17: Přehled výsledků testu rázové houževnatosti podle Charpy	115
Tabulka 18: Souhrnná tabulka vyhodnocených parametrů pro stanovení tahových vlastností materiálu.	121
Tabulka 19: Souhrnná tabulka vyhodnocených parametrů pro stanovení tahových vlastností materiálu.	126
Tabulka 20: Souhrnná tabulka vyhodnocených parametrů pro stanovení ohybových vlastností materiálu	131
Tabulka 21: Výsledné hodnoty stanovení extrahovatelného podílu	132
Tabulka 22: Výsledky fyzikálně-mechanických vlastností testovaných formulací	134

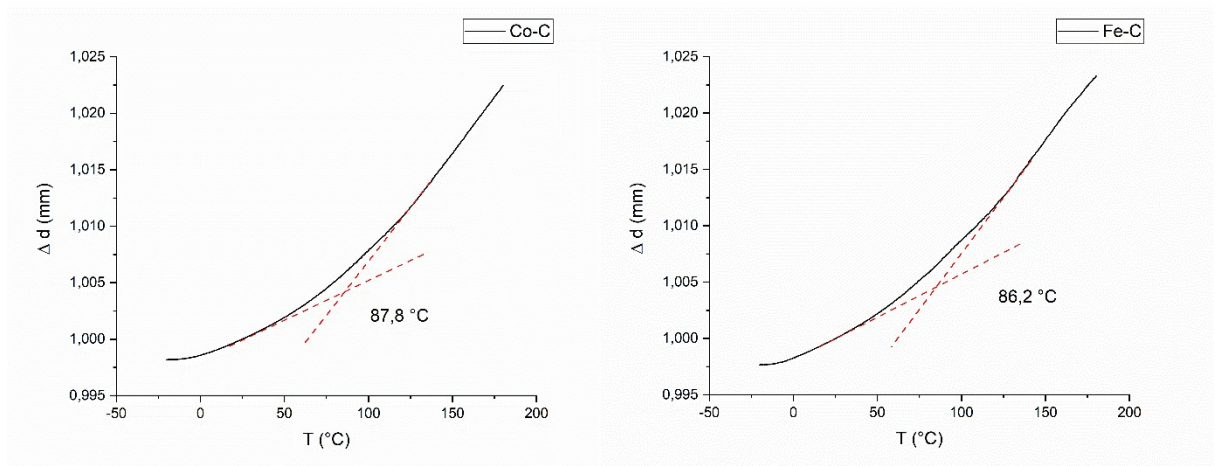
6.6 Seznam vzorců

Vzorec 1: a) anhydrid kyseliny maleinové; b) kyselina fumarová; c) kyselina itakonová	29
Vzorec 2: a) ftalanhydrid; b) kyselina isoftalová; c) kyselina tereftalová	30
Vzorec 3: a) ethylenglykol; b) propylenglykol; c) diethylenglykol; d) 1,3-butandiol; e) neopentylglykol; f) bisfenol A	32
Vzorec 4: a) styren; b) vinyltoluen; c) divinylbenzen	33
Vzorec 5: a) MMA; b) diallylftalát; c) triallylkyanurát	34
Vzorec 6: Ketonperoxydy a) ethylmethylketonperoxid; b) cyklohexanonperoxid	41
Vzorec 7: Hydroperoxydy a) kumenhydroperoxid; b) t-butylperoxid	42
Vzorec 8: Dibenzoylperoxid	42
Vzorec 9: 2-ethylhexanoát kobaltnatý	43
Vzorec 10: Ukázka struktur nejperspektivnějších ferrocenových sloučenin	44
Vzorec 11: Železitý komplex na bázi ftalocyaninu;	45
Vzorec 12: Strukturní vzorce vanadylových komplexů	46
Vzorec 13: tris(acetylacetonáto) manganitý komplex	47

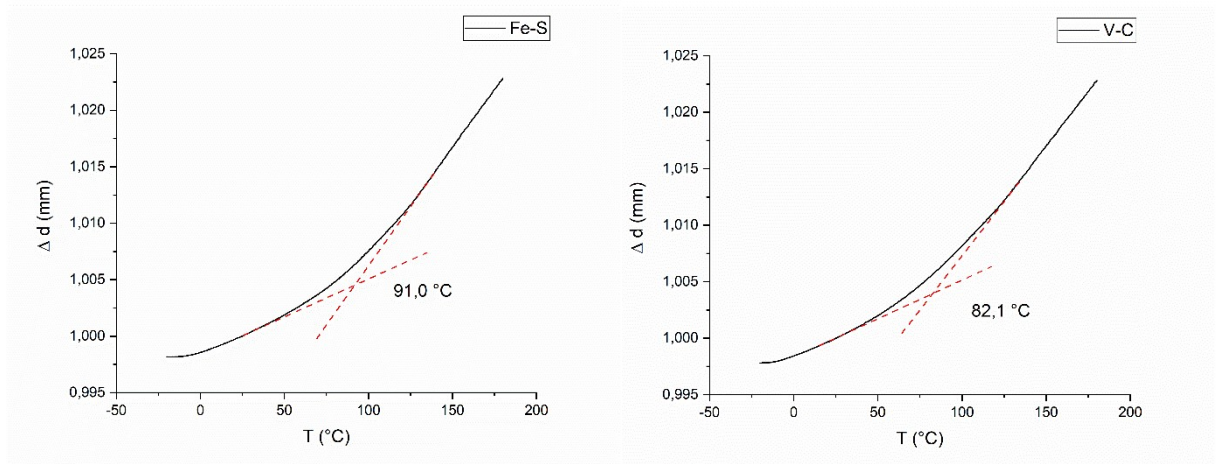
PŘÍLOHY

Příloha A

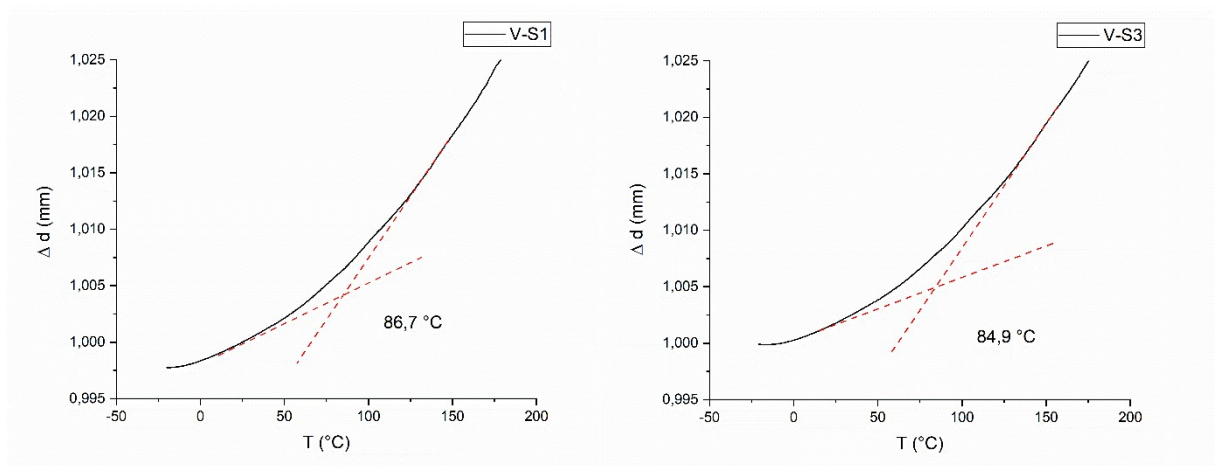
Příloha A



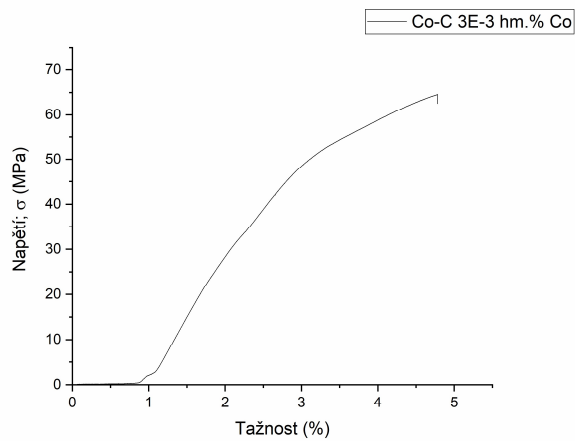
Příloha – Graf 1: Termomechanickém stanovení T_g pro formulaci Co-C (vlevo) a Fe-C (vpravo)



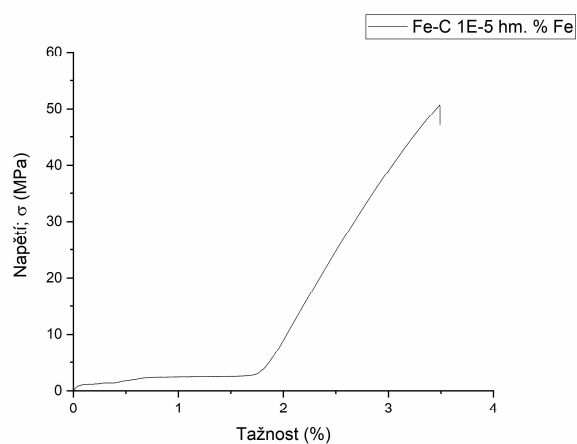
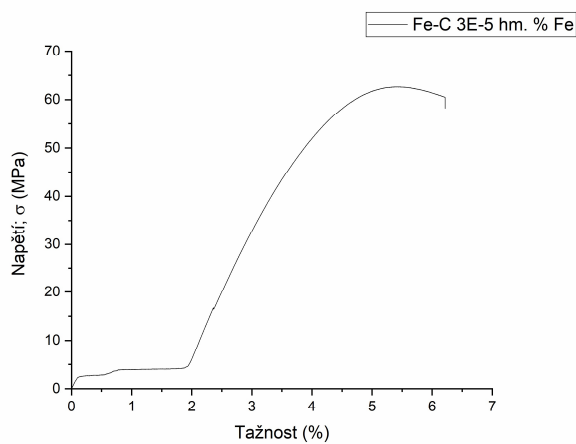
Příloha – Graf 2: Termomechanickém stanovení T_g pro formulaci Fe-S (vlevo) a V-C (vpravo)



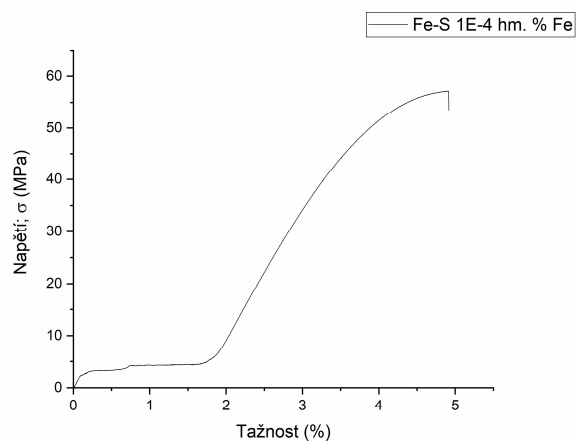
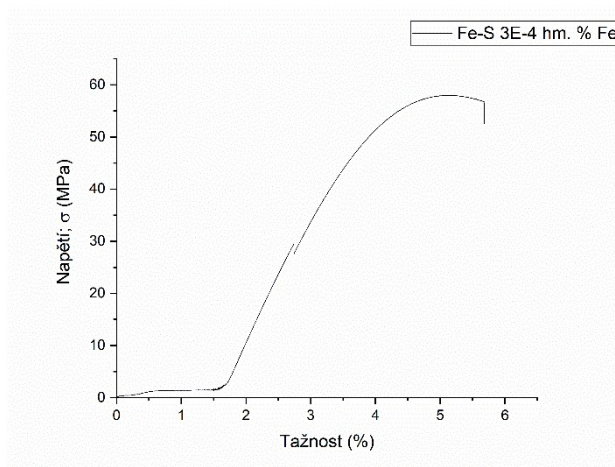
Příloha – Graf 3: Termomechanickém stanovení T_g pro formulaci V-S1 (vlevo) a V-S3 (vpravo)



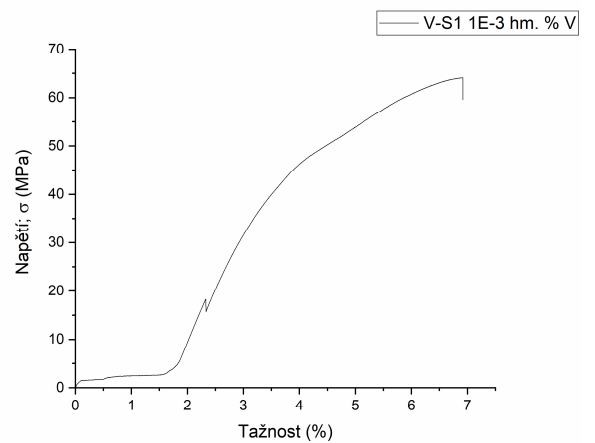
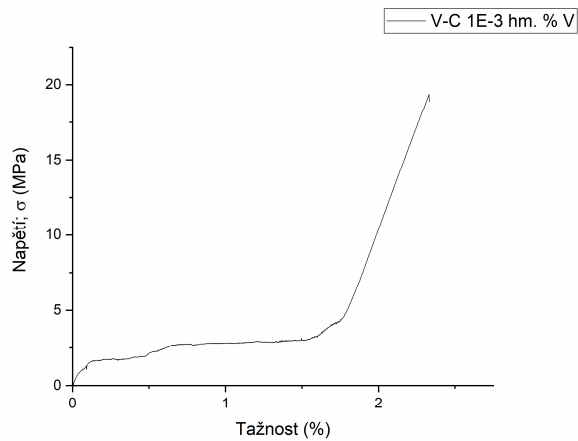
Příloha – Graf 4: Diagram napětí a tažnosti pro formulaci $\text{Co-C } 3 \times 10^{-3} \text{ hm. \% Co}$



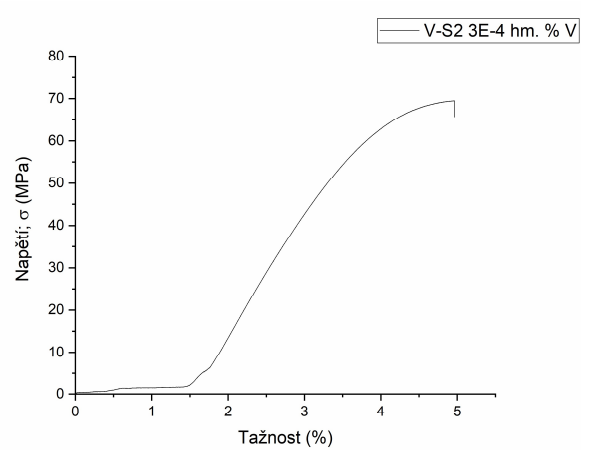
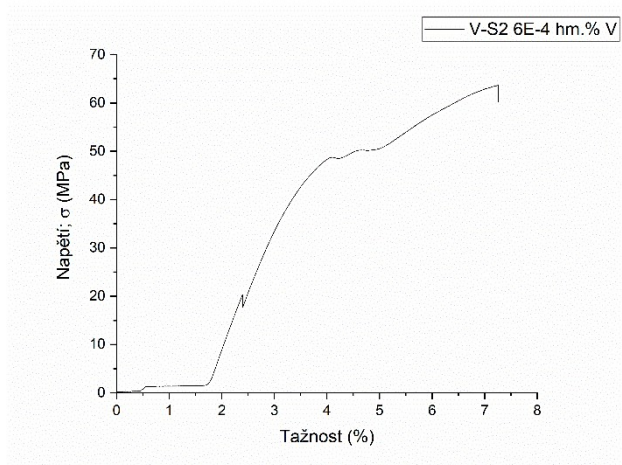
Příloha – Graf 5: Diagram napětí a tažnosti pro formulaci $\text{Fe-C } 3 \times 10^{-5} \text{ hm. \% Fe}$ a $\text{Fe-C } 1 \times 10^{-5} \text{ hm. \% Fe}$



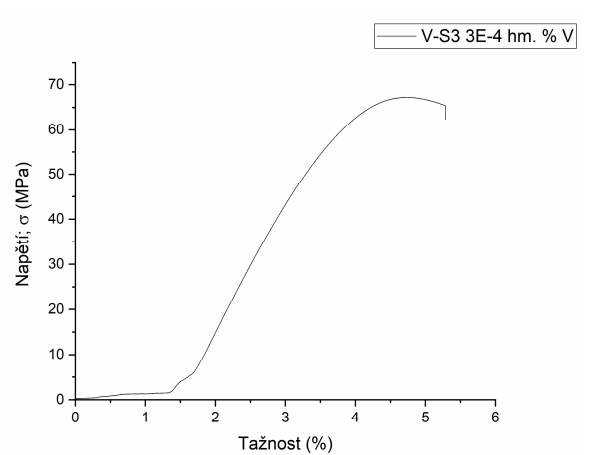
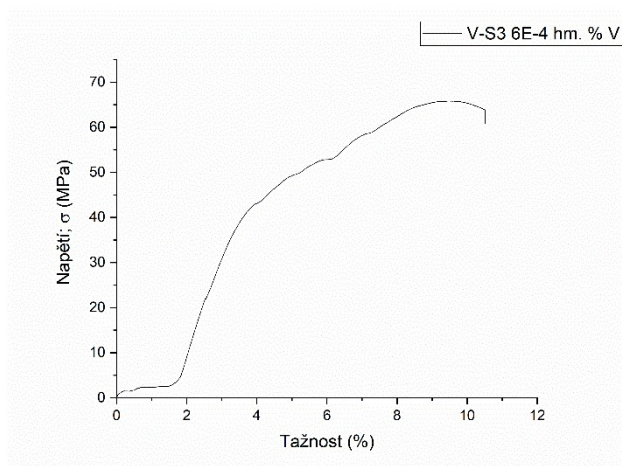
Příloha – Graf 6: Diagram napětí a tažnosti pro formulaci $\text{Fe-S } 3 \times 10^{-4} \text{ hm. \% Fe}$ a $\text{Fe-S } 1 \times 10^{-4} \text{ hm. \% Fe}$



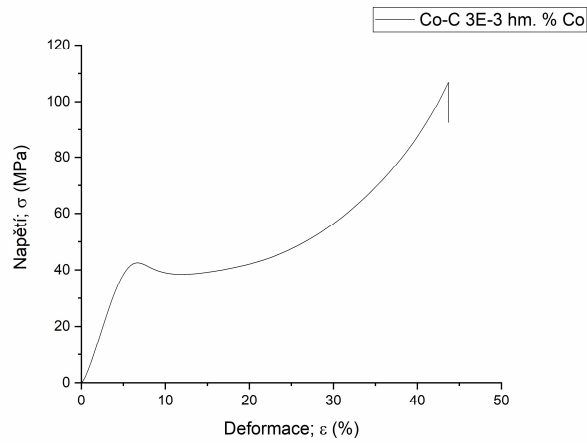
Příloha – Graf 7: Diagram napětí a tažnosti pro formulaci V-C 1×10^{-3} hm. % V a V-S1 1×10^{-3} hm. % V



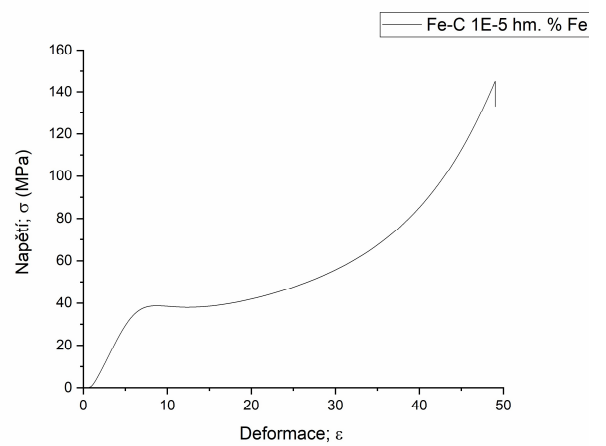
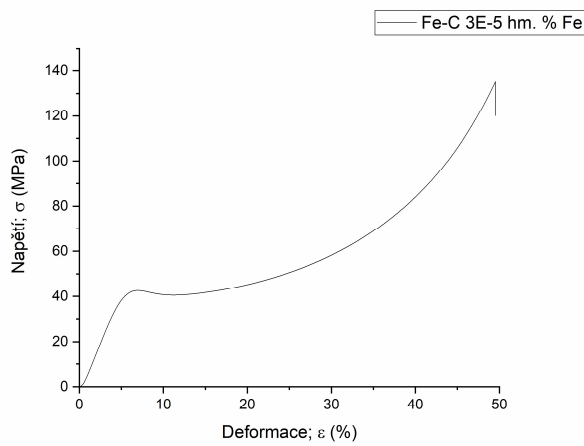
Příloha – Graf 8: Diagram napětí a tažnosti pro formulaci V-S2 6×10^{-4} hm. % V a V-S2 3×10^{-4} hm. % V



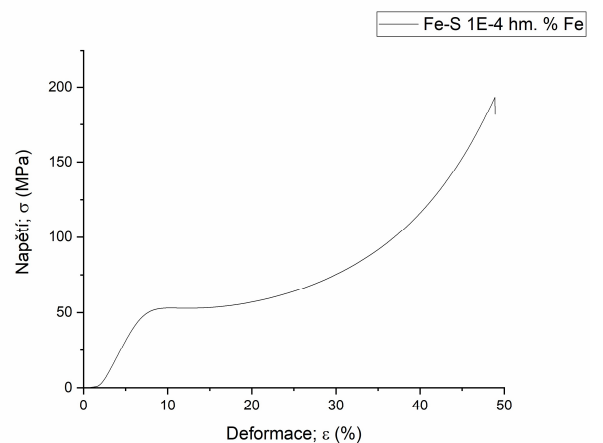
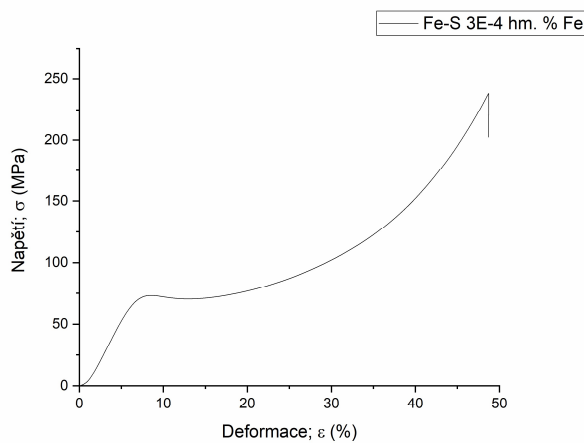
Příloha – Graf 9: Diagram napětí a tažnosti pro formulaci V-S3 6×10^{-4} hm. % V a V-S3 3×10^{-4} hm. % V



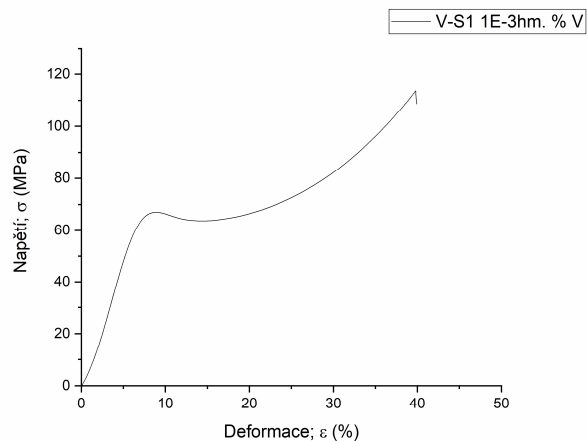
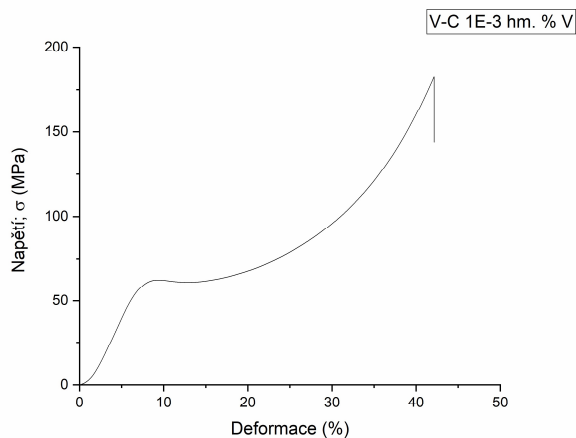
Příloha – Graf 10: Diagram napětí a deformace pro formulaci $\text{Co-C } 3 \times 10^{-3} \text{ hm. \% Co}$



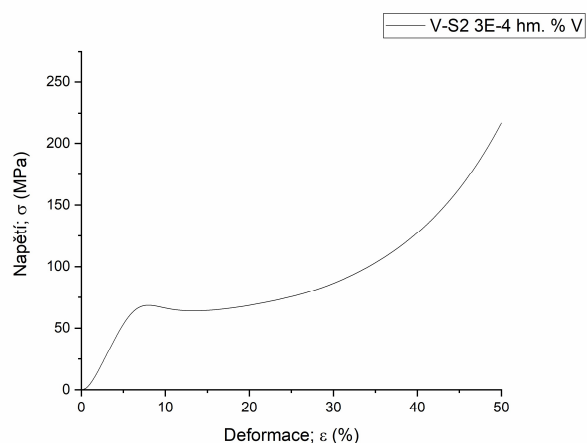
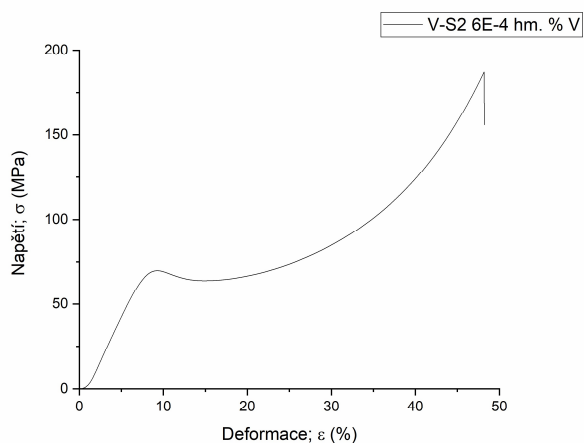
Příloha – Graf 11: Diagram napětí a deformace pro formulaci $\text{Fe-C } 3 \times 10^{-5} \text{ hm. \% Fe}$ a $\text{Fe-C } 1 \times 10^{-5} \text{ hm. \% Fe}$



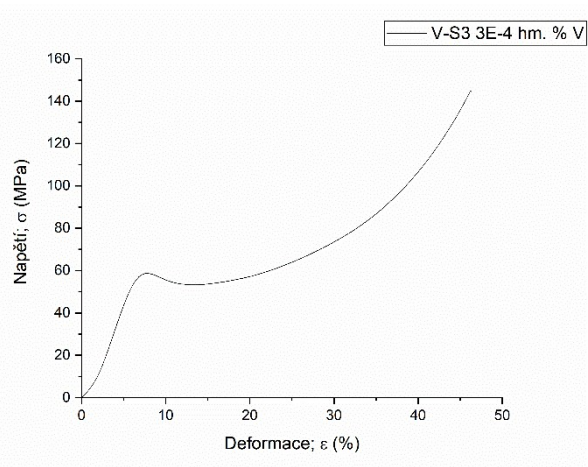
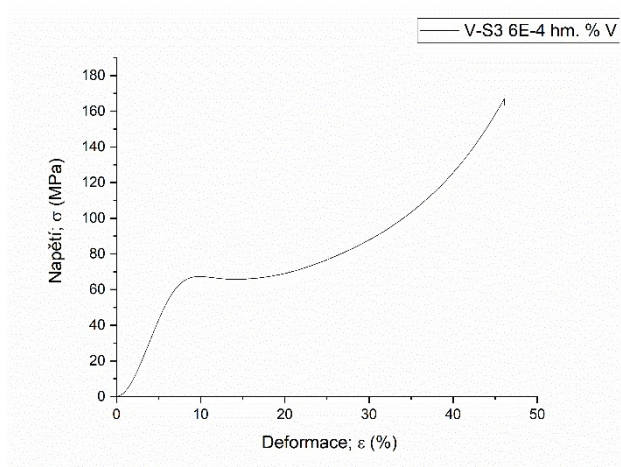
Příloha – Graf 12: Diagram napětí a deformace pro formulaci $\text{Fe-S } 3 \times 10^{-4} \text{ hm. \% Fe}$ a $\text{Fe-S } 1 \times 10^{-4} \text{ hm. \% Fe}$



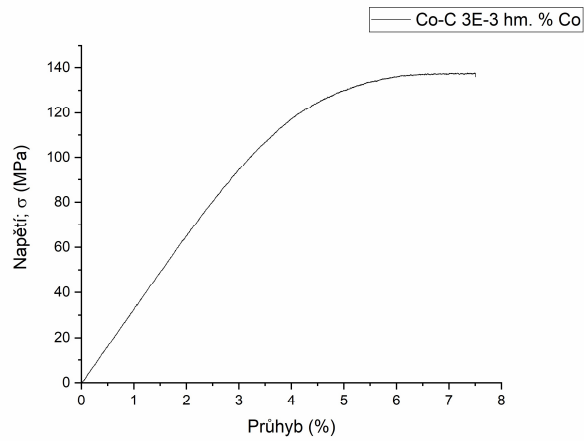
Příloha – Graf 13: Diagram napětí a deformace pro formulaci V-C 1×10^{-3} hm. % V a V-S1 1×10^{-3} hm. % V



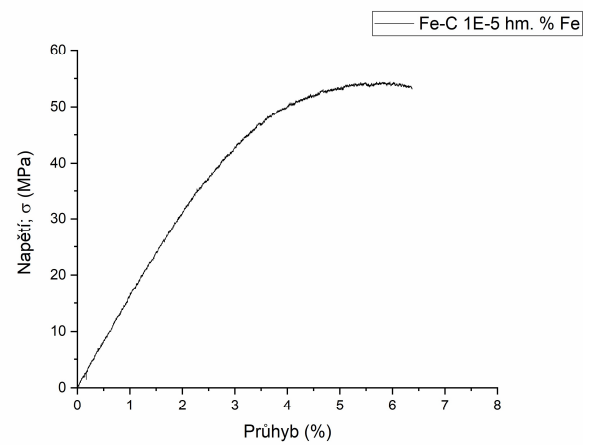
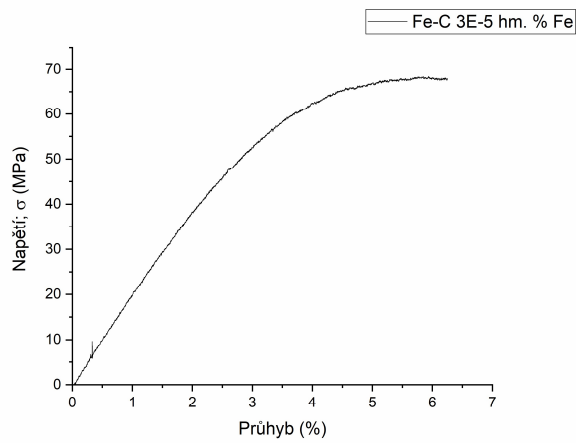
Příloha – Graf 14: Diagram napětí a deformace pro formulaci V-S2 6×10^{-4} hm. % V a V-S2 3×10^{-4} hm. % V



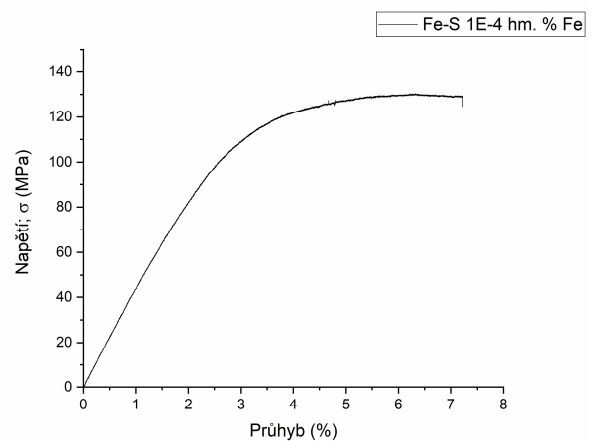
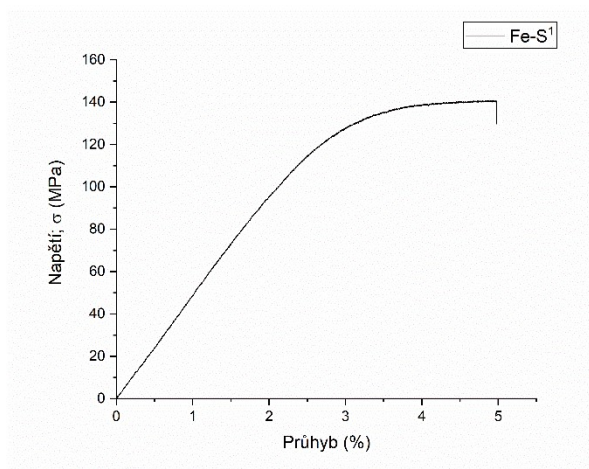
Příloha – Graf 15: Diagram napětí a deformace pro formulaci V-S3 6×10^{-4} hm. % V a V-S3 3×10^{-4} hm. % V



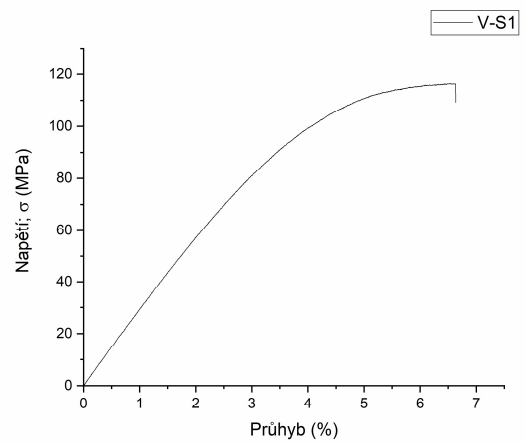
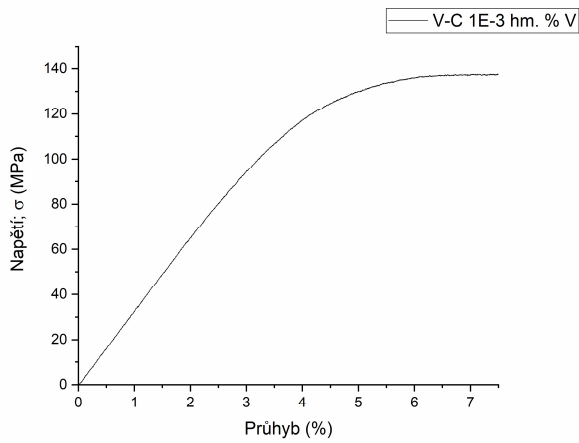
Příloha – Graf 16: Diagram napětí a průhybu pro formulaci $Co-C 3 \times 10^{-3}$ hm. % Co



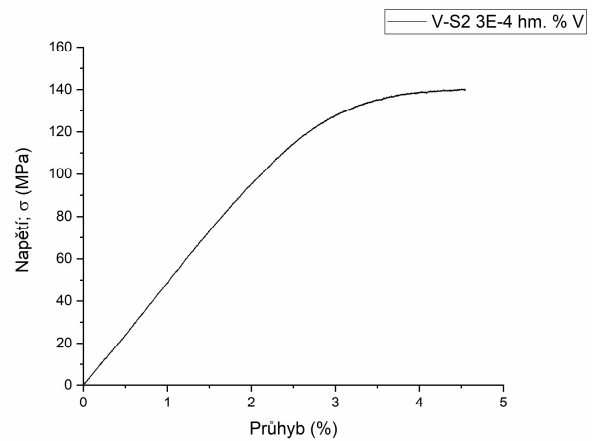
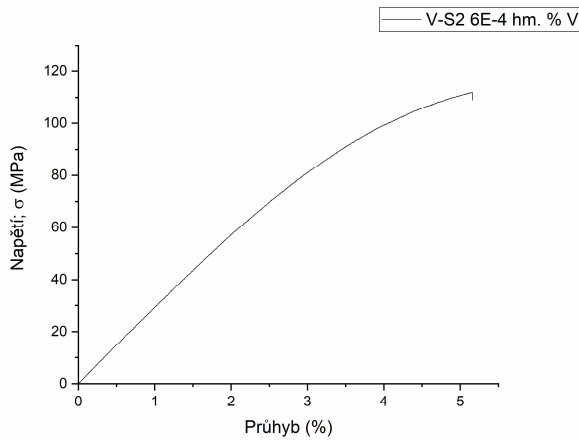
Příloha – Graf 17: Diagram napětí a průhybu pro formulaci $Fe-C 3 \times 10^{-5}$ hm. % Fe a $Fe-C 1 \times 10^{-5}$ hm. % Fe



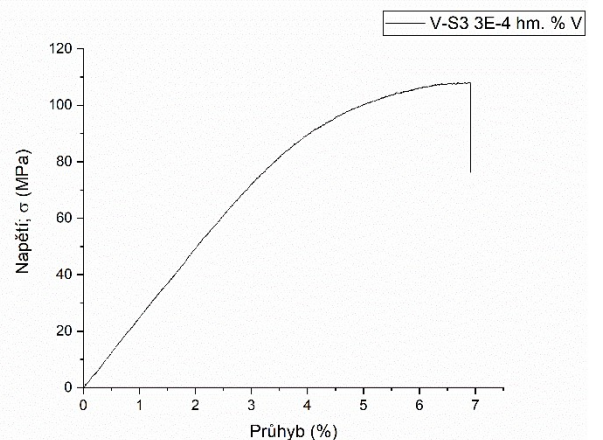
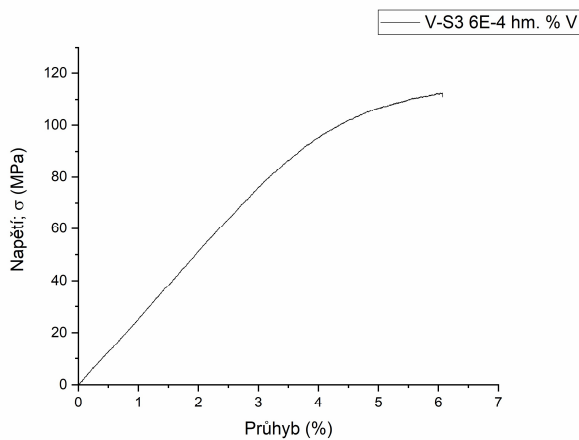
Příloha – Graf 18: Diagram napětí a průhybu pro formulaci $Fe-S 3 \times 10^{-4}$ hm. % Fe a $Fe-S 1 \times 10^{-4}$ hm. % Fe



Příloha – Graf 19: Diagram napětí a průhybu pro formulaci V-C 1×10^{-3} hm. % V a V-S1 1×10^{-3} hm. % V



Příloha – Graf 20: Diagram napětí a průhybu pro formulaci V-S2- 6×10^{-4} hm. % V a V-S2 3×10^{-4} hm. % V



Příloha – Graf 21: Diagram napětí a průhybu pro formulaci V-S3 6×10^{-4} hm. % V a V-S3 3×10^{-4} hm. % V