UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA

CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2021 David Rubeš

Univerzita Pardubice

Fakulta
chemicko-technologická

Příprava nenasycených polyesterových pryskyřic se sníženou hořlavostí

Diplomová Práce

2021 David Rubeš

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	**Bc. David Rubeš**
Osobní číslo:	**C19508**
Studijní program:	**N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor:	**Technologie výroby a zpracování polymerů**
Téma práce:	**Příprava nenasycených polyesterových pryskyřic se sníženou hořlavostí**
Zadávající katedra:	**Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Prostudujte literaturu o nenasycených polyesterech jejich přípravě, modifikacích a použití s důrazem na možnosti snížení hořlavosti. Dále uveďte možnosti retardace polymerních materiálů obecně. Prostudujte také možnosti měření a hodnocení hořlavosti polymerů.
2. Připravte řadu nenasycených polyesterových pryskyřic (UPR) s proměnlivým obsahem výchozích složek (FA, MA, HET anhydrid, 1,2-propylenglykol) s 25 % hm. styrenu.
3. Připravené polyestery aditivujte cyklohexyltriaminofosfazenem s obsahem 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 a 2,5 hm.% aditiva.
4. Připravte nátěrové filmy a ohodnoťte vlastnosti filmů jednak tepelně nedotvrzených i tepelně dotvrzených.
5. Připravte vzorky uvedených kompozic k měření hořlavosti.
6. Výsledky vyhodnoťte a diskutujte.
7. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 „Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu“.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Miroslav Večeřa, CSc.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání diplomové práce: **18. prosince 2020**
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2021**

Prohlašuji:

Práci s názvem Příprava nenasycených polyesterových pryskyřic se sníženou hořlavostí jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

David Rubeš

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych tímto poděkoval všem, kteří mě podpořili v tom, abych mohl tuto diplomovou práci vypracovat ve stávajícím znění, i přes ztížené podmínky spojené s pandemií. Především pak dík patří jak mému vedoucímu práce Miroslavovi Večeřovi za bezproblémový přístup, i Adéle Rückerové za podnět k tématu a vedení v počátcích práce.

ANOTACE

V této práci je popsáno složení nenasycených polyesterových pryskyřic, jejich vytvrzení s reaktivním ředidlem a možnosti snížení hořlavosti. Praktická část pak popisuje syntézu několika typů nenasycených polyesterových pryskyřic se sníženou hořlavostí a jejich testování z hlediska mechanických a fyzikálních vlastností před i po vytvrzení.

KLÍČOVÁ SLOVA

Nenasycený polyester, retardér hoření, syntéza, vlastnosti materiálu, HET, HACTP

TITLE

Preparation of unsaturated polyester resins with decreased flammability

ANNOTATION

In this thesis a composition, curing with reactive solvent and possibilities of flammability reduction are described. Experimental part then describes synthesis of several types of unsaturated polyester resisns with decreased flammability and their examination from the standpoint of their mechanical and physical properties before and after curing.

KEYWORDS

Unsaturated polyester, flame retardant, synthesis, material properties, HET, HACTP

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ 11
SEZNAM ROVNIC 11
SEZNAM TABULEK 12
SEZNAM GRAFŮ 12
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK 16
ÚVOD 14
1 TEORETICKÁ ČÁST 15
1.1 Nenasycené polyestery 15
1.1.1 Reakce 15
1.1.2 Dikyseliny a jejich anhydridy 15
1.1.3 Dioly 17
1.1.4 Hydroxykyseliny 18
1.1.5 Laktony 19
1.1.6 Reaktivní ředidla 19
1.1.7 Stabilizace 20
1.1.8 Vytvrzování 22
1.1.9 Urychlovače 24
1.1.10 Využití a trh 24
1.2 Hořlavost a hoření 25
1.2.1 Nebezpečí požáru 25
1.2.2 Snížení hořlavosti 25
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 28
2.1 Příprava pryskyřic 28
2.2 Postup 28
2.2.1 Číslo kyselosti 30
2.2.2 Konverze a polymerační stupeň 30

2.2.3 Průběhy polymerací 31
2.3 Příprava zkušebních vzorků 37
2.3.1 Nátěry skel 37
2.3.2 Nátěry plechů 37
2.3.3 Odlité vzorky 38
2.4 Testování vzorků 38
2.4.1 Viskozita 38
2.4.2 Tvrdost 38
2.4.3 Lesk 45
2.4.4 Nasákavost 51
2.4.5 Mřížková zkouška 56
2.4.6 Vytvrzovací charakteristika 58
2.4.7 Pád závaží 58
2.4.8 Hloubení 60
2.4.9 Odolnost vůči MEK 61
2.4.10 Extrahovatelný podíl 64
2.4.11 Limitní Kyslíkové Číslo 65
2.4.12 Konický Kalorimetr 65
3 DISKUZE VÝSLEDKŮ 67
3.1 Polymerační stupeň 67
3.2 Tvrdost 68
3.3 Lesk 69
3.4 Nasákavost 69
3.5 Mřížková zkouška 70
3.6 Vytvrzovací charakteristika 70
3.7 Pád závaží 71
3.8 Hloubení 71

3.9 Odolnost vůči MEK 71
3.10 Extrahovatelný podíl 71
3.11 Limitní kyslíkové číslo 72
3.12 Konický kalorimetr 72
ZÁVĚR 73
BIBLIOGRAFIE 74

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Polyesterifikace diolu,s dikyselinou 15
Obrázek 2 - Polyesterifikace s nenasycenou dikyselinou 15
Obrázek 3 – Ftalanhydrid 16
Obrázek 4 - Maleinanhydrid 16
Obrázek 5 - Kyselina fumarová 16
Obrázek 6 - HET anhydrid 17
Obrázek 7 - Ethylenglykol 17
Obrázek 8 - Propylenglykol (1,2) 18
Obrázek 9 - Diethylenglykol 18
Obrázek 10 - Schéma hydroxykyseliny 18
Obrázek 11 - Schéma laktonu 19
Obrázek 12 - Styren 19
Obrázek 13 - MMA 20
Obrázek 14 - Vinyltoluen 20
Obrázek 15 – Hydrochinon a jeho přechod na benzochinon 21
Obrázek 16 - Rozpad iniciátoru na primární radikály 23
Obrázek 17 - Navázání primárního radikálu na reaktivní ředidlo a následná propagace 23
Obrázek 18 - Spojení síťujícího můstku s nenasyc. polyesterem 23
Obrázek 19 - Další navázání reaktivního ředidla na rostoucí systém 23
Obrázek 20 - Teoretický vzhled výsledné sítě 24
Obrázek 21 – Urychlení kobaltovým urychlovačem 24
Obrázek 22 - HACTP 27
Obrázek 23 – Aparatura 29

SEZNAM ROVNIC

Rovnice 1 – Výpočet čísla kyselosti 30
Rovnice 2 - Konverze podle č.k. 30
Rovnice 3 - Polymerační stupeň 30
Rovnice 4 - Polymerační stupeň zjednoduš. 30
Rovnice 5 - Viskozita 38

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Složení systémů polyesterových pryskyřic 28
Tabulka 2 – Vývoj č.k. a konverze v čase – mol. poměr Fa : Ma 1:1 31
Tabulka 3 - Vývoj č.k. a konverze v čase – mol. poměr Fa : Ma 1:2 32
Tabulka 4 - Vývoj č.k. a konverze v čase – mol. poměr Fa : Ma 1:3 33
Tabulka 5 - Vývoj č.k. a konverze v čase – mol. poměr Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1 34
Tabulka 6 - Vývoj č.k. a konverze v čase – mol. poměr Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1 35
Tabulka 7 - Vývoj č.k. a konverze v čase – mol. poměr Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 36
Tabulka 8 - Koncentrační řada HACTP 37
Tabulka 9 - Viskozita všech systémů proměřená na Höpplerově rheo-viskozimetru 38
Tabulka 10 - Mřížková metoda - Stupnice 56
Tabulka 11 – Vyhodnocení mřížkovou metodou systému o složení Fa:Ma 1:1 56
Tabulka 12 - Vyhodnocení mřížkovou metodou systému o složení Fa:Ma 1:2 56
Tabulka 13 - Vyhodnocení mřížkovou metodou systému o složení Fa:Ma 1:3 57
Tabulka 14 - Vyhodnocení mřížkovou metodou systému o složení Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1 57
Tabulka 15 - Vyhodnocení mřížkovou metodou systému o složení Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1 57
Tabulka 16 - Vyhodnocení mřížkovou metodou systému o složení Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 57
Tabulka 17 – Výsledky metody pádu závaží pro systém o složení Fa:Ma 1:1 59
Tabulka 18 - Výsledky metody pádu závaží pro systém o složení Fa:Ma 1:2 59
Tabulka 19 - Výsledky metody pádu závaží pro systém o složení Fa:Ma 1:3 59
Tabulka 20 - Výsledky metody pádu závaží pro systém o složení Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1 59
Tabulka 21 - Výsledky metody pádu závaží pro systém o složení Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1 60
Tabulka 22 - Výsledky metody pádu závaží pro systém o složení Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 60
Tabulka 23 - Výsledky metody hloubení 61
Tabulka 24 – Data naměřená konickým kalorimetrem 66
Tabulka 25 - Polymerační stupně připravených pryskyřic 67

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 - Vývoj č.k. v čase – mol. poměr Fa : Ma 1:1 31
Graf 2 - Vývoj konverze. v čase – mol. poměr Fa : Ma 1:1 31
Graf 3 - Vývoj č.k. v čase – mol. poměr Fa : Ma 1:2. 32
Graf 4 - Vývoj konverze v čase – mol. poměr Fa : Ma 1:2 32
Graf 5 - Vývoj č.k. v čase – mol. poměr Fa : Ma 1:3 33

Graf 6 - Vývoj konverze v čase – mol. poměr Fa : Ma 1:3 33
Graf 7 - Vývoj č.k. v čase – mol. poměr Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1. 34
Graf 8 - Vývoj konverze v čase – mol. poměr Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1 34
Graf 9 - Vývoj č.k. v čase – mol. poměr Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1 35
Graf 10 - Vývoj konverze v čase – mol. poměr Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1 35
Graf 11 - Vývoj konverze v čase – mol. poměr Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 36
Graf 12 - Vývoj konverze v čase – mol. poměr Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 36
Graf 13 - Tvrdost nedotvrzených filmů o mol. složení Fa:Ma 1:1 39
Graf 14 - Tvrdost dotvrzených filmů o mol. složení Fa:Ma 1:1.....39
Graf 15 - Tvrdost nedotvrzených filmů o mol. složení Fa:Ma 1:2 40
Graf 16 - Tvrdost dotvrzených filmů o mol. složení Fa:Ma 1:2.....40
Graf 17 - Tvrdost nedotvrzených filmů o mol. složení Fa:Ma 1:3 41
Graf 18 - Tvrdost dotvrzených filmů o mol. složení Fa:Ma 1:3.....41
Graf 19 - Tvrdost nedotvrzených filmů o mol. složení Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1 42
Graf 20 - Tvrdost dotvrzených filmů o mol. složení Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1.....42
Graf 21 - Tvrdost nedotvrzených filmů o mol. složení Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1.....43
Graf 22 - Tvrdost dotvrzených filmů o mol. složení Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1.....43
Graf 23 - Tvrdost nedotvrzených filmů o mol. složení Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 44
Graf 24 - Tvrdost dotvrzených filmů o mol. složení Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1.....44
Graf 25 – Lesk Fa:Ma 1:1 - tenké plechy nedotvrz 45
Graf 26 - Lesk Fa:Ma 1:1 - tenké plechy dotvrz. 45
Graf 27 - Lesk Fa:Ma 1:1 - široké plechy nedotvrz. 45
Graf 28 - Lesk Fa:Ma 1:1 - široké plechy dotvrz. 45
Graf 29 - Lesk Fa:Ma 1:1 – skla nedotvrz. 45
Graf 30 - Lesk Fa:Ma 1:1 – skla dotvrz. 45
Graf 31 - Lesk Fa:Ma 1:2 - tenké plechy nedotvrz. 46
Graf 32 - Lesk Fa:Ma 1:2 - tenké plechy dotvrz. 46
Graf 33 - Lesk Fa:Ma 1:2 - široké plechy nedotvrz. 46
Graf 34 - Lesk Fa:Ma 1:2 - široké plechy dotvrz. 46
Graf 35 - Lesk Fa:Ma 1:2 – skla nedotvrz. 46
Graf 36 - Lesk Fa:Ma 1:2 – skla dotvrz. 46
Graf 37 - Lesk Fa:Ma 1:3 - tenké plechy nedotvrz. 47
Graf 38 - Lesk Fa:Ma 1:3 - tenké plechy dotvrz. 47

Graf 39 - Lesk Fa:Ma 1:3 - široké plechy nedotvrz. 47
Graf 40 - Lesk Fa:Ma 1:3 - široké plechy dotvrz. 47
Graf 41 - Lesk Fa:Ma 1:3 – skla nedotvrz. 47
Graf 42 - Lesk Fa:Ma 1:3 – skla dotvrz. 47
Graf 43 - Lesk Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1 - tenké plechy nedotvrz. 48
Graf 44 - Lesk Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1 - tenké plechy dotvrz. 48
Graf 45 - Lesk Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1 – širok. plechy nedot. 48
Graf 46 - Lesk Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1 – širok. plechy dot. 48
Graf 47 – Lesk Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1 – skla nedotvrz. 48
Graf 48 - Lesk Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1 – skla dotvrz. 48
Graf 49 - Lesk Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1 - tenké plechy nedotvrz. 49
Graf 50 - Lesk Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 - tenké plechy dotvrz. 49
Graf 51 - Lesk Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1 – širok. plechy nedot 49
Graf 52 - Lesk Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1 – širok. plechy nedot. 49
Graf 53 - Lesk Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1 – skla nedotvrz. 49
Graf 54 - Lesk Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1 – skla dotvrz. 49
Graf 55 - Lesk Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 - tenké plechy nedotvrz. 50
Graf 56 - Lesk Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 - tenké plechy dotvrz. 50
Graf 57 - Lesk Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 – širok. plechy nedot. 50
Graf 58 - Lesk Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 – širok. plechy dot. 50
Graf 59 - Lesk Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 – skla nedotvrz. 50
Graf 60 - Lesk Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 – skla dotvrz. 50
Graf 61 - Nasákavost nedotvrzené pryskyřice o složení Fa:Ma 1:1 51
Graf 62 - Nasákavost dotvrzené pryskyřice o složení Fa:Ma 1:1 51
Graf 63 - Nasákavost nedotvrzené pryskyřice o složení Fa:Ma 1:2 52
Graf 64 - Nasákavost dotvrzené pryskyřice o složení Fa:Ma 1:2 52
Graf 65 - Nasákavost nedotvrzené pryskyřice o složení Fa:Ma 1:3 52
Graf 66 - Nasákavost dotvrzené pryskyřice o složení Fa:Ma 1:3 53
Graf 67 - Nasákavost nedotvrzené pryskyřice o složení Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1 53
Graf 68 - Nasákavost dotvrzené pryskyřice o složení Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1 53
Graf 69 - Nasákavost nedotvrzené pryskyřice o složení Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1 54
Graf 70 - Nasákavost dotvrzené pryskyřice o složení Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1 54
Graf 71 - Nasákavost nedotvrzené pryskyřice o složení Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 55
Graf 72 - Nasákavost dotvrzené pryskyřice o složení Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 55

Graf 73 - Vytvrzovací charakteristiky připravených pryskyřic 58
Graf 74 – Odolnost sytému o složení Fa:Ma 1:1 vůči MEK 62
Graf 75 - Odolnost sytému o složení Fa:Ma 1:2 vůči MEK.....62
Graf 76 - Odolnost sytému o složení Fa:Ma 1:3 vůči MEK.....62
Graf 77 - Odolnost sytému o složení Fa:HET:Ma 0,2:0,8:1 vůči MEK.....63
Graf 78 - Odolnost sytému o složení Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 vůči MEK.....63
Graf 79 - Odolnost sytému o složení Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1 vůči MEK.....63
Graf 80 - Výsledky stanovení extrahovatelného podílu nedotvrzených systémů..... 64
Graf 81 - Výsledky stanovení extrahovatelného podílu dotvrzených systémů..... 64
Graf 82 – Naměřené hodnoty LKČ.....65

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

HET – anhydrid kyseliny 1,4,5,6,7,7-hexachloro-5-norbornen-2,3-dikarboxylové (HexachloroEndomethylenTetrahydroftalová)

HACTP – Hexa-alylamino-cyklotrifosfazen

Ma – Maleinanhydrid

Fa – Ftalanhydrid

Pg – Propylenglykol

MMA – Methylmethakrylát

BPO - Dibenzoylperoxid

MEKP – Methylethylketonperoxid

MEK - Methylethylketon

LKČ – Limitní kyslíkové číslo

HRR – Heat Release Rate – Rychlost uvolňovaného tepla

MARHE - Maximum Average Rate of Heat Emission – Maximální průměrná rychlost uvolňovaného tepla

TOC – Total Oxygen Consumption – Celková spotřeba kyslíku

EHC – Effective Heat of Combustion - Výhřevnost

ÚVOD

Nenasycené polyestery jsou relativně vysoce hořlavé v důsledku obsahu kyslíku v hlavním polyesterovém řetězci. Nenasycené polyesterové pryskyřice navíc obsahují těkavá reaktivní rozpouštědla, nejčastěji styren, která mohou být také vysoce hořlavá. Je proto snaha hořlavost snižovat přídavkem různých aditiv, nebo kopolymerací s hořlavost snižujícími látkami.

Tato diplomová práce bude v teoretické části pojednávat o nenasycených polyesterech a jejich složení. Věnována byla i pozornost problematice hořlavosti polymerů a možnostech jejího snížení. V experimentální části byla připravena řada nenasycených polyesterových pryskyřic o různém složení ftalanhydridu, maleinanhydridu, anhydridu kyseliny 1,4,5,6,7,7-hexachloro-5-norbornen-2,3-dikarboxylové (HET) a propylenglykolu jako stavebních látek řetězce. Tyto pryskyřice byly ředěny na roztok obsahující 25 hm% styrenu a do takto připravených roztoků byl přidán Hexa-alylamino-cyklotrifosfazen (HACTP) o různých koncentracích.

1 TEORETICKÁ ČÁST

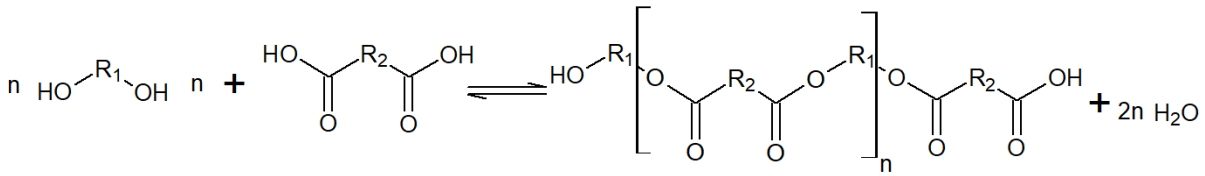
1.1 Nenasycené polyestery

Nenasycené polyestery jsou polymerní látky vznikající reakcí dikyselin nebo jejich anhydridů s dioly. Na rozdíl od běžných polyesterů však některá z výchozích látek obsahuje dvojnou vazbu a tím ji přináší do řetězce. Výsledné polyestery se následně ředí reaktivními rozpouštědly. Reaktivní rozpouštědla rozpustí jinak tuhý polyester a obsahují reaktivní dvojné vazby. Přídavkem iniciátoru pak reaktivní ředidla polymerují a spojují se s dvojnými vazbami v řetězci polyesteru. Tím vzniká zesíťovaná struktura, kterou již nelze tavit nebo rozpouštět.

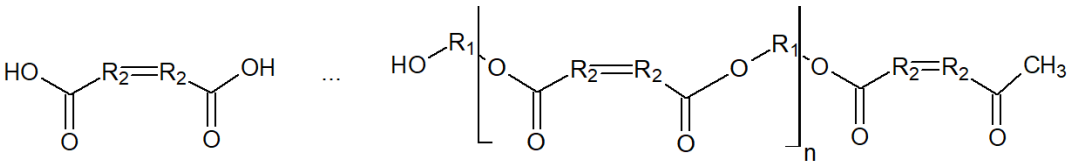
1.1.1 Reakce

Esterifikace je polykondenzační reakce, při které se uvolňuje nízkomolekulární produkt, v tomto případě voda. Existují různé možnosti, jak reakci uskutečnit. Nejčastěji se jedná o syntézu v tavenině, kde monomery reagují za zvýšené teploty a se voda ze systému odpařuje. Tuto reakci lze urychlit zavedením rozpouštědla jako toluen nebo xylen, který s vodou tvoří azeotrop (tzv. azeotropní syntéza).

1.1.2 Dikyseliny a jejich anhydridy



Obrázek 1 – Polyesterifikace diolu,s dikyselinou



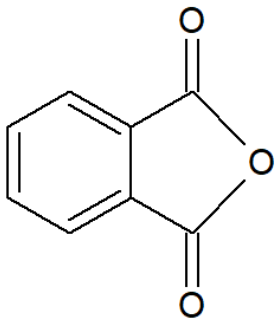
Obrázek 2 - Polyesterifikace s nenasycenou dikyselinou

V průmyslu se využívá především anhydridů dikyselin z důvodu vyšší reaktivity a nižší ceny (1). Reakcí anhydridů s alkoholy pak dále vzniká poloviční množství vody, což je žádoucí z důvodu nutnosti vodu oddestilovávat pro posunutí rovnováhy reakce směrem k produktům.

1.1.2.1 Ftalanhydrid

Ftalanhydrid je nejlevnější z dostupných anhydridů. Je proto snaha ho v průmyslu do vyráběných polyesterů zakomponovat s co největším podílem. Ftalanhydrid také do systému přináší tuhost, jelikož aromatické jádro nedisponuje volnou otáčivostí kolem sigma vazby.

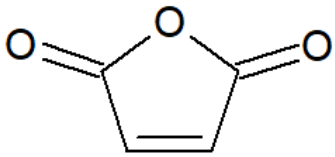
Na druhou stranu je ftalanhydrid méně reaktivní než maleinanhydrid a reakce tudíž trvají delší dobu. Aromatické jádro pak absorbuje UV záření. Výsledná pryskyřice s vyšším zastoupením ftalanhydridu má vyšší tendenci žloutnout.



Obrázek 3 – Ftalanhydrid

1.1.2.2 Maleinanhydrid

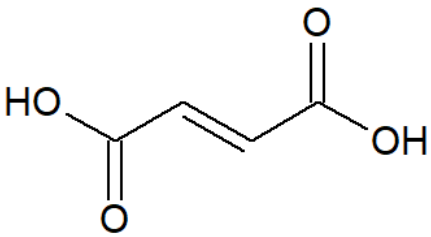
Maleinanhydrid je v praxi nejpoužívanějším zdrojem nenasycenosti ve výsledné polyesterové pryskyřici. Důvodem je jeho nižší cena než jeho alternativy, a to kyseliny fumarové.



Obrázek 4 - Maleinanhydrid

1.1.2.3 Kyselina fumarová

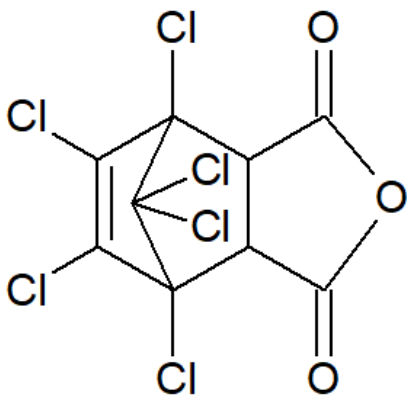
Kyselina fumarová je dalším možným zdrojem dvojných vazeb. V praxi se ovšem z důvodu vyšší ceny nepoužívá. Kyselina fumarová je ovšem reaktivnější při síťující reakci. Dvojná vazba z kyseliny maleinové/maleinanhydridu (cis konfigurace) totiž reaguje s reaktivním ředidlem při vytvrzování velice špatně. Vysokou teplotou polyesterifikace (kolem 200°C (2)) při které vzniká nenasycené polyesterová pryskyřice se však konfigurace maleinátů mění z cis na trans a vznikají tak reaktivnější fumaráty. (3)



Obrázek 5 - Kyselina fumarová

1.1.2.4 HET anhydrid/kyselina

Anhydrid kyseliny 1,4,5,6,7,7-hexachloro-5-norbornen-2,3-dikarboxylové, neboli zkráceně HET anhydrid (hexachloroendomethylentetrahydroftalová (kyselina)) je v průmyslu využívaný při výrobě polyesterů se sníženou hořlavostí. HET anhydrid v reakční směsi nahrazuje ftalanhydrid, nebo jiný anhydrid, který neobsahuje dvojnou vazbu. Přestože HET anhydrid dvojnou vazbu obsahuje, tak ta se síťovací reakce neúčastní. (4)



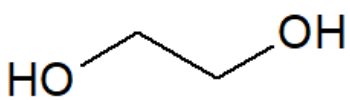
Obrázek 6 - HET anhydrid

HET snižuje hořlavost rozpadem na hexachlorocyklopentadien, který zabraňuje depolymeraci polystyrenových řetězců a díky své vyšší hmotnosti se hůře odpařuje a ochlazuje tak plamen. V plameni pak chlor nahrazuje reaktivní vodíkové radikály za stabilnější chlorové. (4). Na druhou stranu, pokud již dojde k požáru, spaliny obsahující halogen jsou toxičtější.

1.1.3 Dioly

1.1.3.1 Ethylenglykol

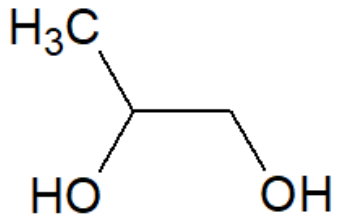
Ethylenglykol je jednoduchý dvojsytný alkohol hojně využívaný v průmyslu jako příměs do nemrznoucích kapalin, ale také v polyesterifikacích. S teplotou varu 197°C se oproti propylenglykolu o trochu méně odpařuje. V obou případech se však využívá přebytku diolu kvůli jeho odpařování v průběhu syntézy. Dále lze využít kolony, ve které se ethylenglykol oddělí od vodních par a vrací se do reaktoru. Ethylenglykol je také oproti propylenglykolu toxičtější.



Obrázek 7 - Ethylenglykol

1.1.3.2 Propylenglykol

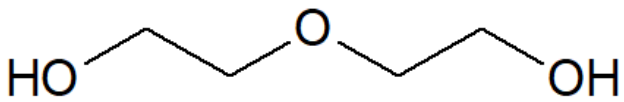
Propylenglykol je druhým dvojsytným alkoholem, který je využívaný v chemii polyesterifikací. Oproti ethylenglykolu má o něco nižší teplotu varu (188°C) a nižší reaktivitu. Na druhou stranu je propylenglykol méně polární a výsledná polyesterová pryskyřice je tedy lépe rozpustná v reaktivním ředidle, kterým je nejčastěji nepolární styren. Využívanější je propan-1,2,-diol oproti 1,3 z důvodu nižší ceny. Propylenglykol 1,2 pak také výrazně podporuje izomeraci maleinátů na fumaráty. (5)



Obrázek 8 - Propylenglykol (1,2)

1.1.3.3 Diethylenglykol

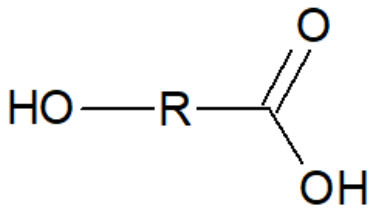
Diethylenglykol se využívá jako dvojsytný alkohol pro polyestery, kde je potřeba dosáhnout vyšší houževnatosti. Diethylenglykol je totiž delší než nižší alkoholy a oproti ostatním rigidním monomerům zvyšuje flexibilitu řetězce.



Obrázek 9 - Diethylenglykol

1.1.4 Hydroxykyseliny

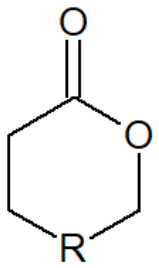
Hydroxykyseliny se v průmyslovém měřítku kvůli svojí vysoké ceně nepoužívají. Jejich využití při výrobě speciálních polyesterů však vždy zaručuje ekvimolární poměr hydroxylových a karboxylových skupin, a tudíž dosažení vyššího polymeračního stupně.



Obrázek 10 - Schéma hydroxykyseliny

1.1.5 Laktony

Laktony jsou de-facto estery hydroxykyselin vzniklé intramolekulární esterifikací. Otevřením kruhu lze laktony polymerovat na polyestery. Laktony se nachází v přírodě a v průmyslu jich lze využít jako výchozích látek pro syntézu biopolymerů. (6)



Obrázek 11 - Schéma laktonu

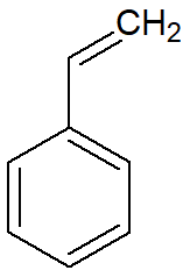
1.1.6 Reaktivní ředidla

Nenasycené polyestery jsou samy o sobě tuhou nízkomolekulární látkou a jejich využití je limitované. Nalézají proto využití v roztocích. Na rozdíl od polymerních roztoků, kde se ředidlo buďto odpaří, nebo se roztok sráží do nerozpouštědla, tak rozpouštědlo v nenasycených polyesterových pryskyřicích zůstává. Reaktivní ředidla jsou totiž neodmyslitelnou součástí nenasycených polyesterových pryskyřic, jelikož se zabudují do výsledné struktury tím, že spojí řetězce nenasyceného polyesteru mezi sebou a vzniká tak zesíťovaná struktura.

1.1.6.1 Styren

Styren je nejpoužívanějším reaktivním ředidlem nenasycených polyesterových pryskyřic. Jeho výhodou je relativně nízká cena, velice dobrá kopolymerace s polyesterem a vyhovující rozpustnost v polyesterech (především těch z propylenglykolu).

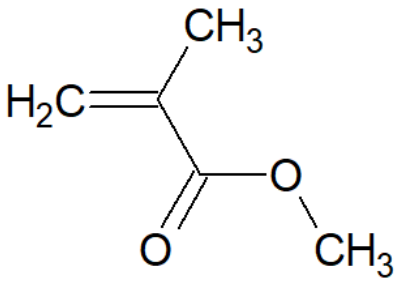
Jeho nevýhodou je vysoká reaktivita, která při nedostatečné inhibici zapříčiňuje předběžnou polymeraci. Tomu se však dá předejít vhodnou stabilizací. Další nevýhodou je jeho silný zápach a podezření na karcinogenitu.



Obrázek 12 - Styren

1.1.6.2 Methylmethakrylát

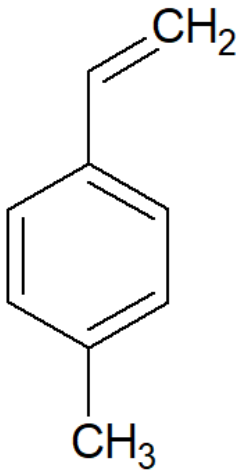
MMA kopolymejuje přes dvojnou vazbu jako styren. Přestože je jeho kopolymerační parametr nevhodný a musí se mísit se styrenem, nalézá využití díky nižšímu zápachu a zdravotnímu riziku. Snižuje také index lomu pryskyřice k indexu lomu skla. Skelná vlákna, využívaná jako plnivo, přestávají tedy být viditelná. (7)



Obrázek 13 - MMA

1.1.6.3 Vinyltoluen

Dražší než styren a méně reaktivní. Je ovšem vhodný pro lisovací hmoty, nebo i zalévací hmoty ve směsi se styrenem nebo i ve směsi s divinylbenzenem. (7)



Obrázek 14 - Vinyltoluen

1.1.7 Stabilizace

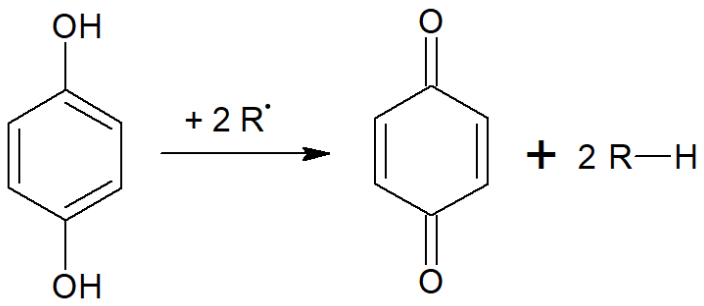
Stabilizací se rozumí předejití nechtěné a/nebo předčasné iniciace, která by způsobila polymeraci systému. Vznikl by tak gel již v reaktoru nebo skladovací nádobě a výrobek by nebyl využitelný.

Stabilizátory jsou schopny pohltit volné radikály a buďto vytvoří stabilnější radikál, který již není schopný další reakci iniciovat, nebo poskytnou radikálu iont, nejčastěji vodíkový.

Stabilizátory jsou ve směsi nenasycené polyesterové pryskyřice s reaktivním ředidlem po celou dobu skladování. Pakliže se stabilizovaná pryskyřice skladuje za dobrých podmínek, je její životnost i několik let. Při přístupu vzduchu a/nebo slunečního záření, či za vysoké teploty je pak inhibitor spotřebováván vznikajícími volnými radikály. Před použitím dobře skladované pryskyřice tedy směs vždy obsahuje množství inhibitoru a žádným způsobem se neodstraňuje. Vytvrzení se docílí prostým ‚přebitím' inhibitoru vyšším množstvím iniciátoru.

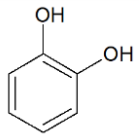
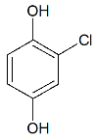
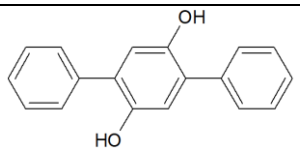
1.1.7.1 Hydrochinon

Hydrochinon působí jako lapač radikálů a je schopen pohltit dva radikály. Oba vodíky jsou schopny navázat se na radikál, a volný elektron je předán hydrochinonu, čímž přejde na stabilní benzochinon.



Obrázek 15 – Hydrochinon a jeho přechod na benzochinon

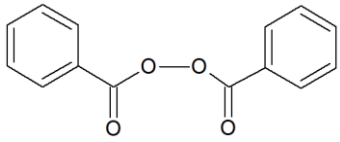
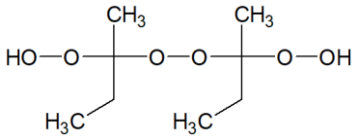
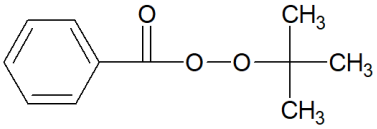
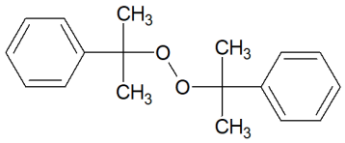
1.1.7.2 Další inhibitory

Název	Vzorec
Pyrokatechol	
Chlorhydrochinon	
Difenylhydrochinon	

1.1.8 Vytvrzování

Vytvrzování začíná iniciací, při které se iniciátor rozštěpí na volné radikály. Ty se navážou na nenasycené dvojné vazby v polyesteru nebo na reaktivním ředidle.

Výběr použitého iniciátoru závisí na teplotě, při které chceme iniciaci provést. Mezi nejčastěji používanými organickými peroxidy v průmyslu patří např.:

Peroxid	Teplota použití (°C) – bez urychlovačů	Schéma
dibenzoylperoxid (BPO)	70	
methylethylketonperoxid (MEKP)	70	
terc.butylperoxybenzoát	90	
dikumylperoxid	120	

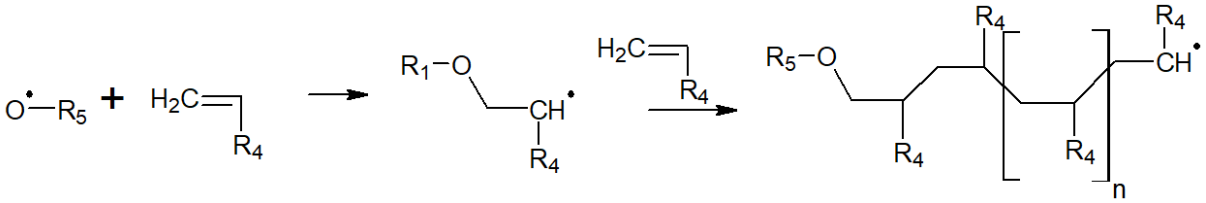
(7)

Z tabulky je vidět, že i peroxidy reagující za nižších teplot jsou málo reaktivní pro použití za běžných teplot. Pro vytvrzení v praxi se proto využívá urychlovačů.

Množství iniciátoru by mělo být dostačující pro ‚přebití' inhibitoru a pro rozumnou rychlost vytvrzení. Příliš vysoké množství iniciátoru však vede k příliš vysoké rychlosti reakce, a tedy nízkému času, po který lze s pryskyřicí pracovat. Zvýšené množství iniciátoru také vede ke zvýšené teplotě generované reakcí a nižšímu polymeračnímu stupni síťujících můstků.

Následující schémata reakcí navazují na Obrázek 1 – Polyesterifikace diolu,s dikyselinou a Obrázek 2 - Polyesterifikace s nenasycenou dikyselinou:

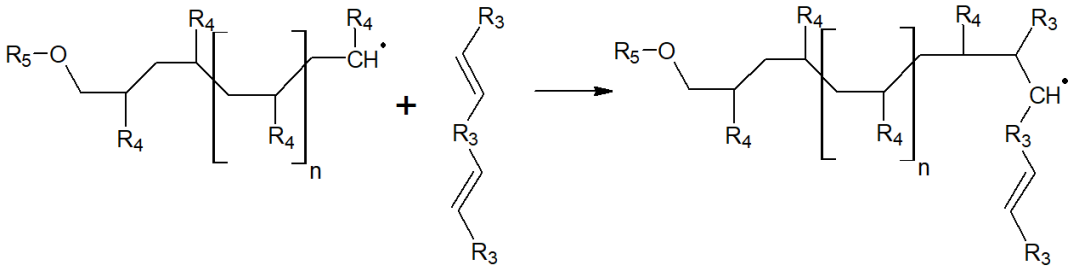
Obrázek 16 - Rozpad iniciátoru na primární radikály



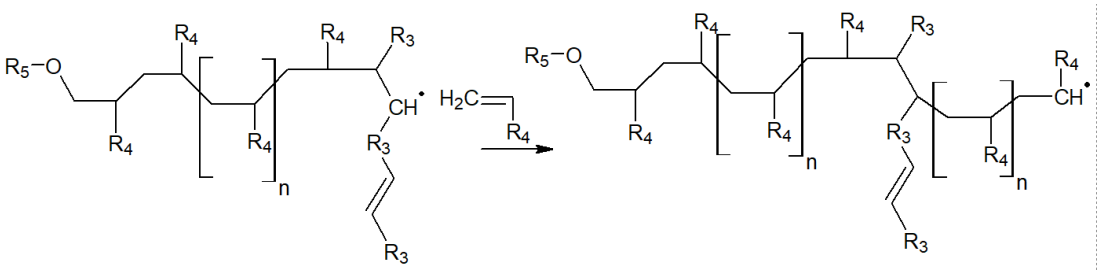
Obrázek 17 - Navázání primárního radikálu na reaktivní ředidlo a následná propagace

Následuje propagace, kde se reaktivní ředidlo naváže na dvojnou vazbu řetězce polyesteru. Z tohoto bodu pokračuje homopolymerace reaktivního ředidla, dokud nedojde k navázání buďto na jiný řetězec polyesteru, nebo ke spojení s jiným rostoucím řetězcem reaktivního ředidla, čímž dochází k terminaci.

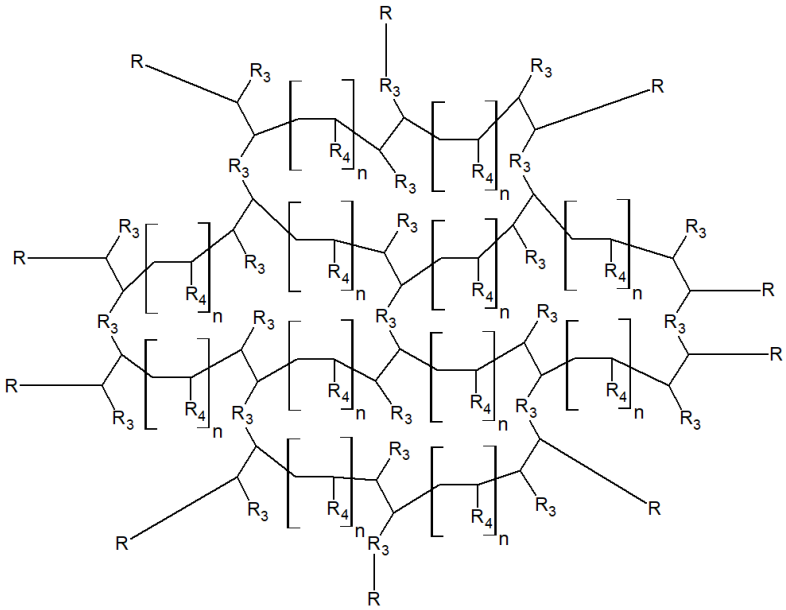
Je velice důležité, aby rychlostní konstanta navázání ředidla na ředidlo nebyla vyšší než konstanta navázání ředidla na polyester. V tomto případě by docházelo především k homopolymeraci reaktivního ředidla a propojení polyesterových řetězců by nebylo zaručeno.



Obrázek 18 - Spojení síťujícího můstku s nenasyc. polyesterem



Obrázek 19 - Další navázání reaktivního ředidla na rostoucí systém



Obrázek 20 - Teoretický vzhled výsledné sítě

1.1.9 Urychlovače

Urychlovače jsou látky, které snižují energii potřebnou k rozpadu iniciátoru na radikály. Zpravidla se jedná o kovové soli organických sloučenin nebo terciární aminy. Nejčastějšími jsou kobaltnaté soli org. kyselin kobaltu jako soli kyseliny naftoové nebo 2-ethyl hexanové. (7)

$$ROOH + Co^{2+} \longrightarrow RO + HO^{-} + Co^{3+}$$

$$ROOH + Co^{3+} \longrightarrow ROO + H^{+} + Co^{2+}$$

Obrázek 21 – Urychlení kobaltovým urychlovačem

1.1.10 Využití a trh

Vytvrzená polyesterová pryskyřice bývá křehká, a proto nenasycené polyestery nalézají nejvyššího uplatnění ve výrobě kompozitů plněných vlákny. Nejčastěji se jedná o skelná vlákna, ke kterým má pryskyřice dobrou adhezi a smáčivost.

Předpokládá se, že trh s nenasycenými polyestery dosáhne roku 2022 velikosti asi 12 miliard amerických dolarů, což je nárůst z roku 2014, kdy velikost trhu činila 7 miliard amerických dolarů. Více jak polovinu trhu pak tvoří jihovýchodní Asie. Nejvyššími konzumenty nenasycených polyesterových pryskyřic jsou na prvním místě stavební průmysl, nádrže a trubky, lodí průmysl a doprava. Dohromady se předpokládá výroba asi 1500 kt pryskyřice v roce 2022. (8)

1.2 Hořlavost a hoření

(9) Při hoření polymeru dochází ke množství fyzikálních a chemických jevů, které dohromady buďto hoření podporují, nebo narušují. Při hoření se hořlavé plyny mísí s kyslíkem ze vzduchu a dochází k exotermické oxidační reakci. Pokud hoří těkavá kapalina, teplo z hořících plynů podporuje odpaření kapaliny. Tyto výpary se pak stávají oním hořlavým plynem.

Samotný polymer, se jakožto makromolekulární látka samovolně neodpařuje a má teoretickou teplotu varu vyšší než teplotu degradace. Pro iniciaci hoření musí proto materiálu být dodáno dostatečné množství tepla, aby polymer degradoval (pyrolyzoval) na nižší uhlovodíky, schopné hořet v plynné fázi. Hoření je především zprostředkováno volnými radikály nižších uhlovodíků.

Hoření polymeru probíhá tedy v plynné fázi nad povrchem materiálu, tvořeného degradovaným polymerem (mezofáze). Pokud se generuje dostatečné množství tepla, schopné dále degradovat povrch polymerního materiálu a toto teplo se v dostatečném množství dostává zpět k povrchu (vedením a sáláním z plamene), hoření pokračuje.

Na druhou stranu odpařování nízkomolekulárního produktu, vyzařování tepla do prostoru a vedení tepla z mezofáze do objemu materiálu odebírá ze systému energii. Pokud je tento únik energie dostatečně veliký, může dojít i k samozhášivosti.

Pod mezofází je tzv. kondenzovaná fáze, což je pouze polymer, který ještě nezačal degradovat. Tento polymer však může být ohříván, i taven v důsledku vedení tepla z mezofáze.

1.2.1 Nebezpečí požáru

Hořící polymerní látky jsou rizikem z několika důvodů:

- Žár – popáleniny, poškození budovy
- Kyselé spaliny – podráždění očí a sliznic
- Toxické spaliny – především CO
- Saze – zvýšení zářivosti plamene, snížení viditelnosti
- Kouř – znesnadnění/znemožnění dýchání, snížení viditelnosti

1.2.2 Snížení hořlavosti

Snížení hořlavosti lze dosáhnout buďto podpořením ztráty tepla, nebo narušením vzniku tepla při degradaci a samotném hoření materiálu, jak bylo popsáno výše. Polymery odolávající hoření jsou buďto inherentně odolné, nebo je jejich odolnost zvýšena aditivy.

(10) Inherentně odolné polymery jsou především ty, které jsou tepelně stabilní. Jsou to například polyimidy, polyimidazoly, polymery s žebříčkovitou strukturou (Polyakrylonitril) a jiné lineární polymery obsahující aromatická jádra v hlavním řetězci.

Jejich vysoká teplota rozkladu a vysoká energie potřebná pro jejich rozštěpení znemožňuje počáteční rozklad a nedojde tak k zapálení.

Další skupinou jsou polymery jako PVC, to obsahuje skupiny snižující hořlavost (nejčastěji právě halogenové), které nebyly do polymeru přidány za tímto účelem.

Co se aditiv týče, můžeme použít buďto reaktivní aditiva, která se zakomponují do řetězce polymeru. To je výhodné z hlediska jejich nemožnosti vymývání se ven z polymeru. Nebo můžeme využít aditiva, která se do polymeru vměšují. Tyto aditiva se mohou z polymeru vymývat a je nutné najít taková aditiva, která se z materiálu nebudou odlučovat a příliš nezhorší vlastnosti materiálu. Na druhou stranu jsou ale obecně vzato levnější alternativou vůči polymerům s vysokou tepelnou stabilitou, nebo vůči reaktivním aditivům.

Mezi nejefektivnější a nejčastěji používaná aditiva patří:

1.2.2.1 Anorganické hydroxidy

Patří mezi nereaktivní aditiva. Nízká cena, toxicita i náročnost zpracování.

Nejpoužívanějším aditivem tohoto typu je hydratovaný oxid hlinitý. Ten:

- pohlcuje teplo, a tak oddaluje dobu vznícení
- uvolňuje vodu, což je endothermická reakce
- voda se odpařuje, což je endothermní proces
- odpařená voda ředí hořlavé plyny

1.2.2.2 Halogenovaná aditiva

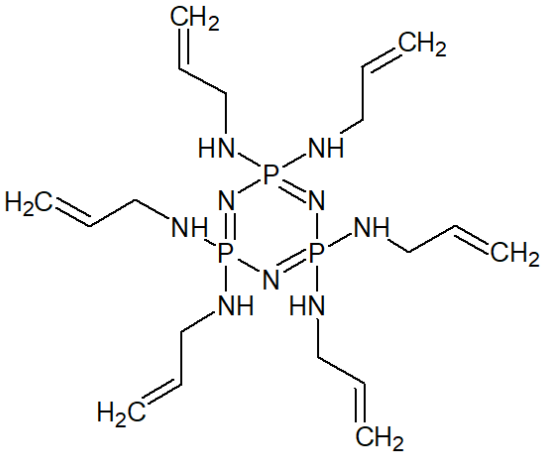
Halogeny obsahující monomery/aditiva, mohou být reaktivní i nereaktivní. Halogenovaná aditiva, především obsahující Cl a Br, jsou pak kombinována s oxidem antimoničitým, který sice sám nemá vlastnosti snižující hořlavost, ale se kterým dosahují velice dobré synergie (11). Určité synergie lze dosáhnout i s jinými oxidy, nebo se sloučeninami obsahujícími fosfor (10).

Halogenované látky se při hoření rozkládají mimo jiné na halogenvodíky. Halogenvodíky jsou pak schopny v plynné fázi i mezofázi ‚vychytat' volné radikály kyslíku, předat jim vodík a přeměnit se na radikály halogenu. Ty jsou pak mnohem méně reaktivní, což zpomaluje hoření.

1.2.2.3 Aditiva obsahující fosfor

Tato aditiva podporují tvorbu vrstvy, která brání průniku kyslíku k povrchu polymeru a úniku těkavých produktů pyrolýzy z povrchu do plynné fáze. Tato vrstva je tvořena sazemi, drženými pohromadě polymerní kyselinou fosforečnou (12), která vzniká za vysokých teplot hoření. Množství fosforu by však mělo být dostačující, aby vzniklá vrstva byla dostatečně pevná a hustá, pro omezení odpadávání sazí a přístupu kyslíku.

V experimentální části bude využíván hexaalylaminocyklotrifosfazen (HACTP). Tato látka, by měla díky dvojným vazbám na koncích aminových řetězců působit jako reaktivní aditivum v důsledku obsahu dvojných vazeb. (13) HACTP lze také využít jako reaktivní aditivum v epoxidových pryskyřicích, jelikož obsahuje reaktivní vodíky. (14)



Obrázek 22 - HACTP

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Příprava pryskyřic

Nenasycené polyesterové pryskyřice syntetizované a testované v této diplomové práci byly připraveny vždy azeotropní metodou se xylenem. Azeotropní metoda byla vybrána z důvodu snazší kontroly teploty, absence rekrystalizace výchozích látek na stěnách aparatury a vyšší rychlosti reakce. Výsledné pryskyřice pak byly ředěny styrenem jakožto reaktivním ředidlem tak, aby obsahovaly 25 hm.% styrenu. Celkem bylo připraveno šest systémů pryskyřic, a to o následujících molárních poměrech výchozích látek:

Tabulka 1 – Složení systémů polyesterových pryskyřic

	Značka	Fa	HET	Ma	Pg
a	1:1	1	0	1	2
b	1:2	1	0	2	3
c	1:3	1	0	3	4
d	0,2	0,8	0,2	1	2
e	0,4	0,6	0,4	1	2
f	0,6	0,4	0,6	1	2

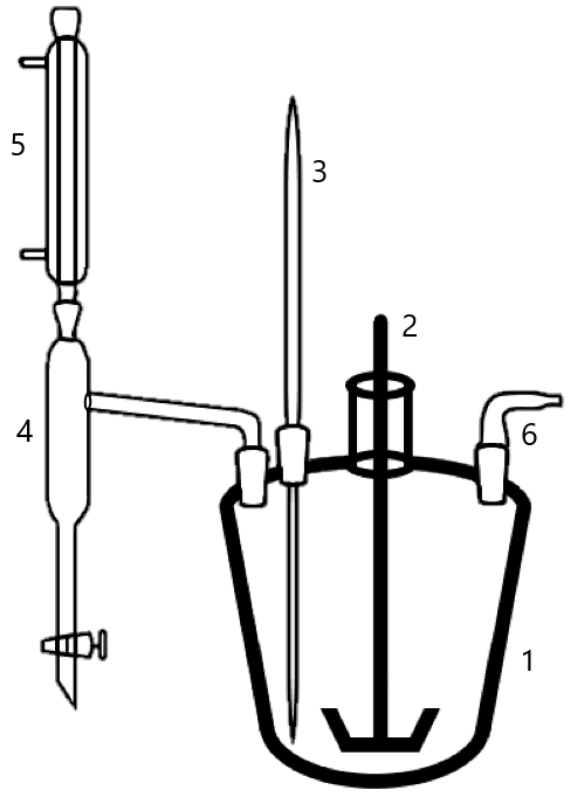
Fa – Ftalanhydrid; HET - anhydrid kyseliny 1,4,5,6,7,7-hexachloro-5-norbornen-2,3-dikarboxylové; Ma – Maleinanhydrid; Pg – Propylenglykol

2.2 Postup

Výchozí látky byly vždy naváženy a vpraveny do reakční baňky všechny najednou včetně přebytku propylenglykolu 10 mol.%. Propylenglykol byl vždy přidán v přebytku, z důvodu jeho nižšího bodu varu. Baňka byla posazena do topného hnízda a bylo do ní nasazeno kotvové míchadlo a teploměr. Do baňky byl zaveden dusík nad hladinu reakční směsi a azeotropní nástavec opatřený chladičem byl naplněn xylenem do takové hladiny, aby ještě xylen nezačal téct do baňky s reakční směsí.

Bylo spuštěno topné hnízdo na nižší výkon a po částečném roztavení/rozpuštění (v propylenglykolu) směsi výchozích látek bylo spuštěno i míchadlo. Při dosažení teploty cca 100°C reakční směs zcela roztála a byla čirá bez stop pevných látek. Samotná polymerace nastala až při cca 140°C, jak tomu nasvědčoval vývoj vodních par, které začaly kondenzovat na stěnách baňky. Při této teplotě byla reakční směs ponechána asi 30 minut, aby měly výchozí látky dostatek času vytvořit kratší řetězce. Tím se omezilo přebytečné odpařování výchozích látek.

Následně bylo hnízdo spuštěno na plný výkon a při dosažení 190°C taveniny byl přidán xylen v takovém množství, aby se teplota držela právě na 190°C. Zároveň byl odstaven dusík, jelikož páry xylenu tvoří také inertní atmosféru nad reakční směsí.



Obrázek 23 – Aparatura

1 – Reakční baňka; 2 – Míchadlo; 3 – Teploměr; 4 – Azeotropní nástavec; 5- Chladič; 6 – Přívod dusíku

Během syntézy byl odebírán vzorek, ze kterého bylo určeno číslo kyselosti pomocí titrace 0,5M KOH v methanolu. Vzorek byl rozpuštěn v chloroformu v ultrazvukové lázni a titrovalo se do růžového zbarvení na fenoftalein.

Syntéza byla ukončena po dosažení čísla kyselosti 40-50 mg KOH. Kohout azeotropického nástavce byl otevřen a byla odebrána voda. Tím se snížila hladina xylenu a ten přestal téct do baňky, což způsobilo nárůst teploty na asi 220°C. Po zhruba dvou minutách, kdy již žádný xylen nekondenzoval do azeotropického nástavce se odstavilo topné hnízdo a při dosažení teploty 90°C byl přidán styren stabilizovaný 0,025 hm.% hydrochinonu. Takto připravená pryskyřice byla nalita do ocelové plechovky, ze které byla poté odebírána pro účely testování.

Přídavkem styrenu se vygenerovalo malé množství bílé sraženiny, která po dni vyplavala na hladinu, odkud byla odebrána.

2.2.1 Číslo kyselosti

Číslo kyselosti udává množství KOH v miligramech, potřebné na zneutralizování kyselých center v jednom gramu pryskyřice. Jelikož při syntéze kyselá centra zanikají, lze porovnáním počátečního a aktuálního čísla kyselosti určit konverzi. Jedná se tedy o metodu určení konverze pomocí koncových skupin.

Číslo kyselosti lze vypočítat podle:

$$\text{č.}k. = \frac{56{,}11\ .\ A\ .\ c\ .\ f}{m}$$

Rovnice 1 – Výpočet čísla kyselosti

Kde *56,11* je molární hmotnost KOH (g/mol), *A* je spotřeba 0,1M roztoku KOH v ml, *c* je molární koncentrace roztoku KOH (mol/l), *f* je faktor roztoku KOH, *m* je navážka vzorku v gramech a č.k. je číslo kyselosti (mg KOH)

2.2.2 Konverze a polymerační stupeň

Jelikož počet koncových skupin (a tudíž čísla kyselosti) je přímo závislý na konverzi, můžeme proto konverzi vypočítat jednoduše podle:

$$p = \frac{\text{č.}k._0 - \text{č.}k._t}{\text{č.}k._0}$$

Rovnice 2 - Konverze podle č.k.

Kde $č.k._0$ je počáteční číslo kyselosti taveniny před začátkem destilace a $č.k._t$ je číslo kyselosti v určitém čase polykondenzace

Při známé konverzi pak určíme střední polymerační stupeň polyesteru syntetizovaného pouze z dvojfunkčních monomerů jako:

$$\bar{P_n} = \frac{1 + 1/r}{1 - 2p + 1/r}$$

Rovnice 3 - Polymerační stupeň

Kde p je konverze, r je stechiometrický poměr funkčních skupin a $\bar{P_n}$ je střední početní polymerační stupeň.

Při stechiometrických poměrech koncových skupin kyseliny a alkoholu výchozích látek (r = 1), lze rovnici zjednodušit na:

$$\bar{P_n} = \frac{1}{1 - p}$$

Rovnice 4 - Polymerační stupeň zjednoduš.

2.2.3 Průběhy polymerací

2.2.3.1 Pryskyřice s molárním poměrem Fa:Ma 1:1

Tabulka 2 – Vývoj č.k. a konverze v čase – mol. poměr Fa : Ma 1:1

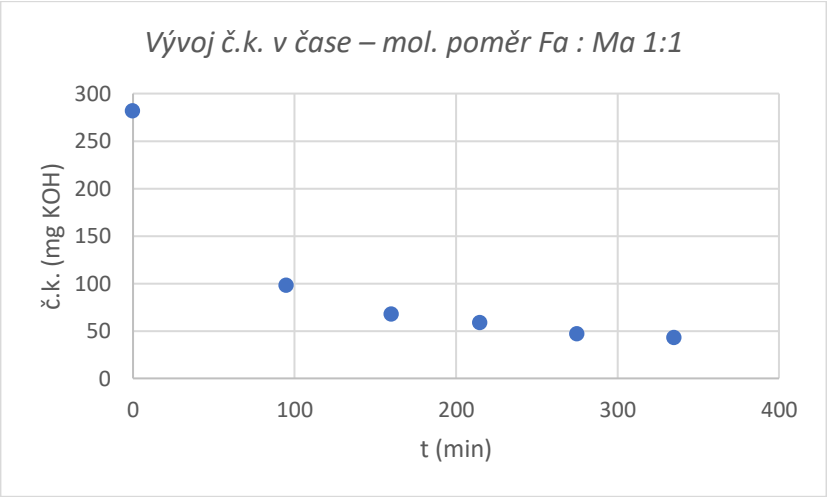
t	t-1	t0	t1	t2	t3	t4	t5
čas	?	9:25	11:00	12:05	13:00	14:00 +8g Pg	15:00
č.k. (mg KOH)	?	?	98	68	59	47	43
čk do graf.	282	282	98	68	59	47	43
čas v min	X	0	95	160	215	275	335
konverze	0,00	0,00	0,65	0,76	0,79	0,83	0,85

Pozn.: - t-1 značí odběr vzorku z taveniny před začátkem kondenzace (100°C)

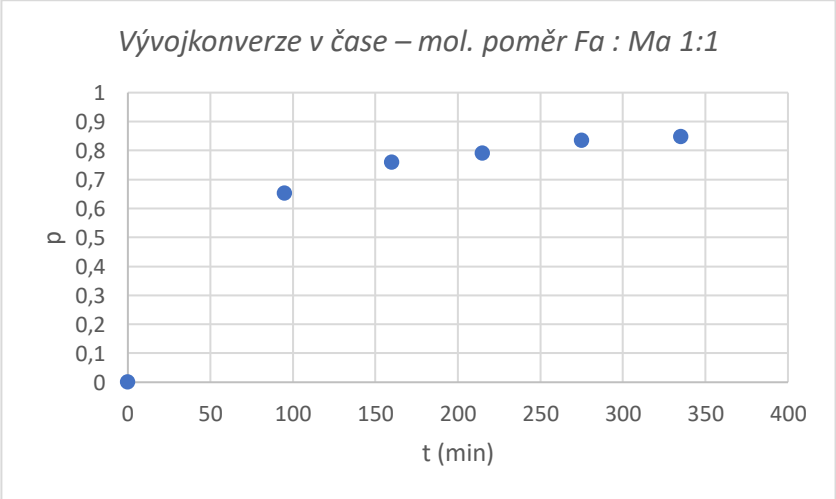
- t0 značí počátek polykondenzace (branný od první ukápnuté kapky vody)

- Z důvodu technických potíží nebyly odebrány vzorky v časech t-1 a t0, byla proto použita hodnota teoretického čísla kyselosti vypočteného z navážky

- V čase t4 bylo přidáno malé množství propylenglykolu, jelikož reakce neprobíhala dostatečně rychle



Graf 1 - Vývoj č.k. v čase – mol. poměr Fa : Ma 1:1

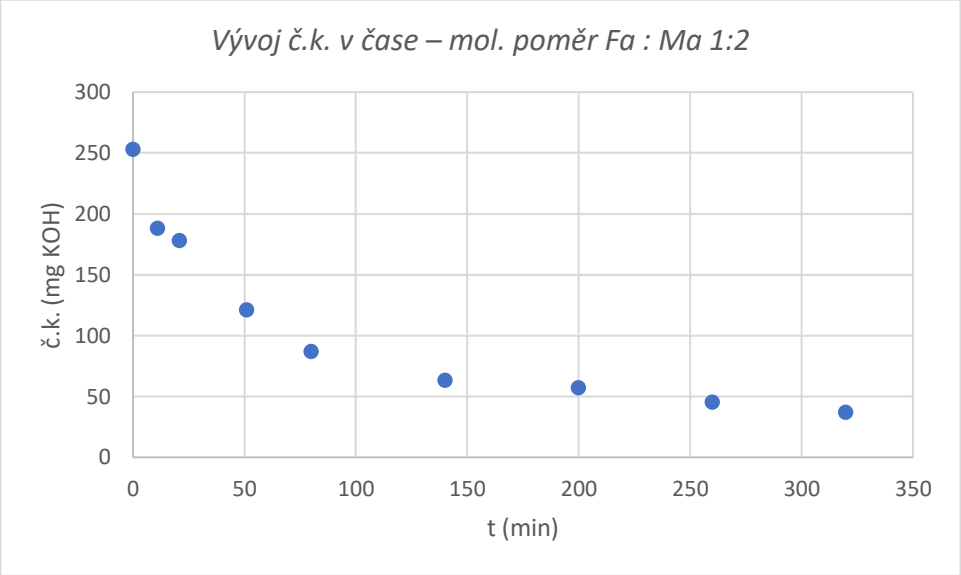


Graf 2 - Vývoj konverze. v čase – mol. poměr Fa : Ma 1:1

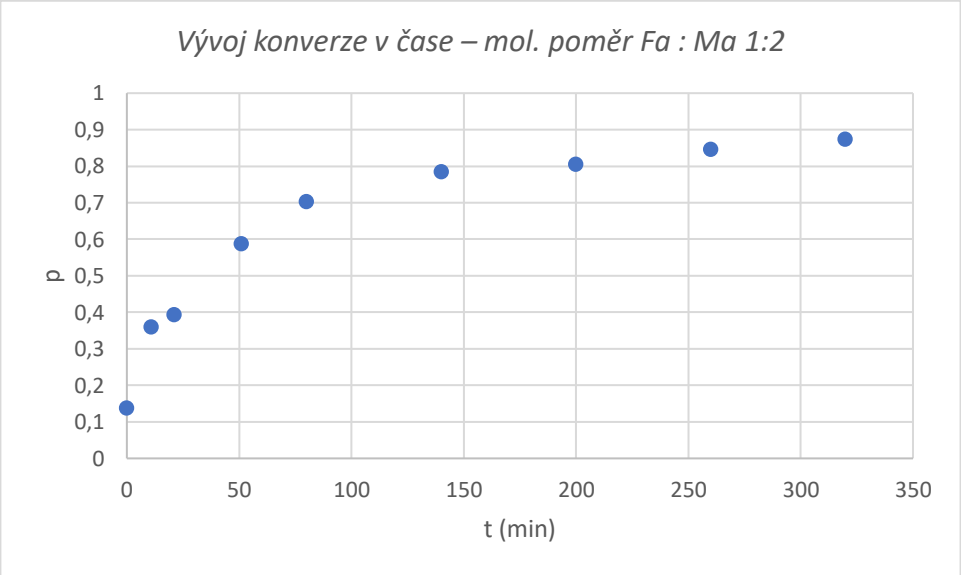
2.2.3.2 Pryskyřice s molárním poměrem Fa:Ma 1:2

Tabulka 3 - Vývoj č.k. a konverze v čase – mol. poměr Fa : Ma 1:2

t	t-1	t0	t1	t2	t3	t4	t5	t6	t7	t8
čas	9:32	9:39	9:50	10:00	10:30	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00
č.k. (mg KOH)	294	253	188	178	121	87	63	57	45	37
čas v min	X	0	11	21	51	80	140	200	260	320
konverze	0,00	0,14	0,36	0,39	0,59	0,70	0,79	0,81	0,85	0,87



Graf 3 - Vývoj č.k. v čase – mol. poměr Fa : Ma 1:2.

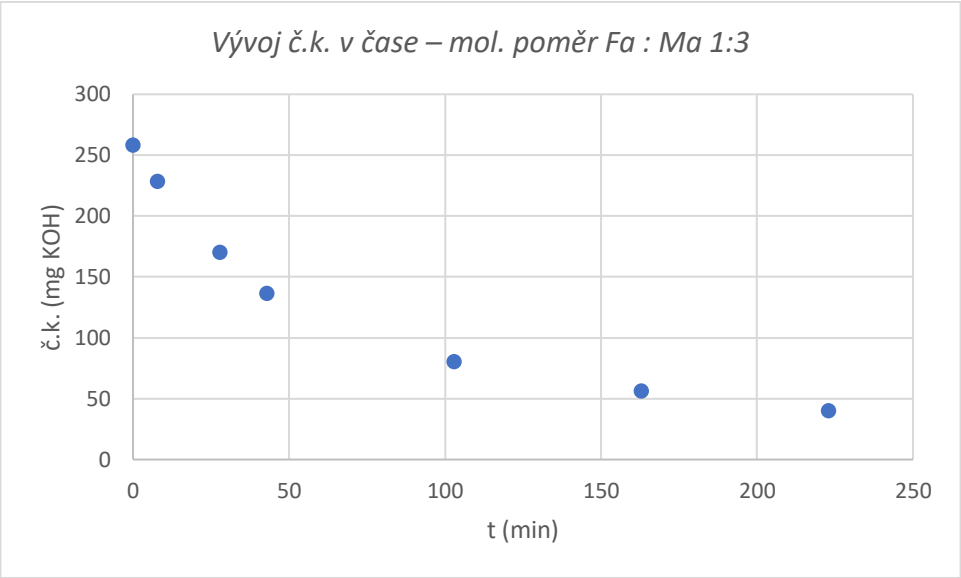


Graf 4 - Vývoj konverze v čase – mol. poměr Fa : Ma 1:2

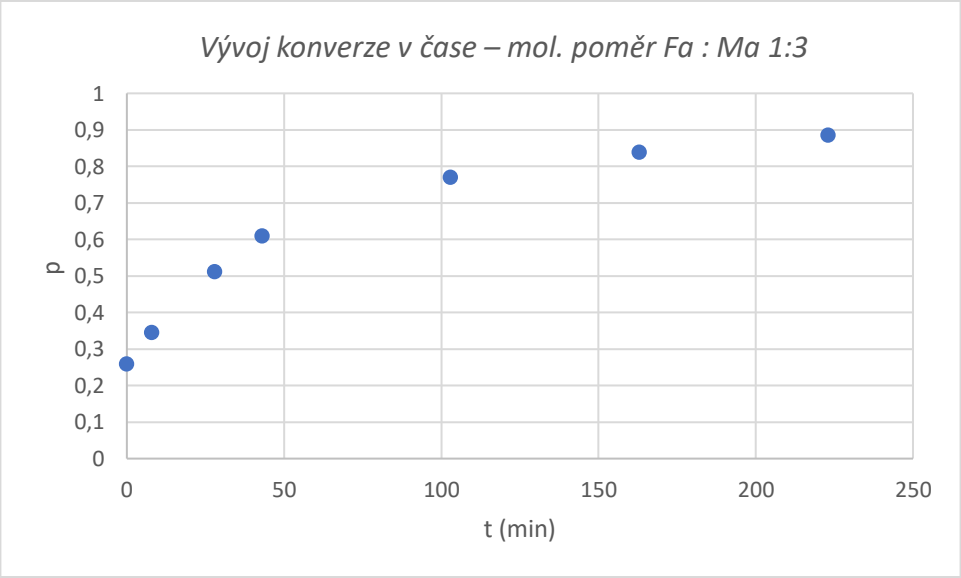
2.2.3.3 Pryskyřice s molárním poměrem Fa:Ma 1:3

Tabulka 4 - Vývoj č.k. a konverze v čase – mol. poměr Fa : Ma 1:3

t	t-1	t0	t1	t2	t3	t4	t5	t6
čas	9:12	9:17	9:25	9:45	10:00	11:00	12:00	13:00
č.k. (mg KOH)	348	258	228	170	136	80	56	40
čas v min	X	0	8	28	43	103	163	223
konverze	0,00	0,26	0,34	0,51	0,61	0,77	0,84	0,89



Graf 5 - Vývoj č.k. v čase – mol. poměr Fa : Ma 1:3

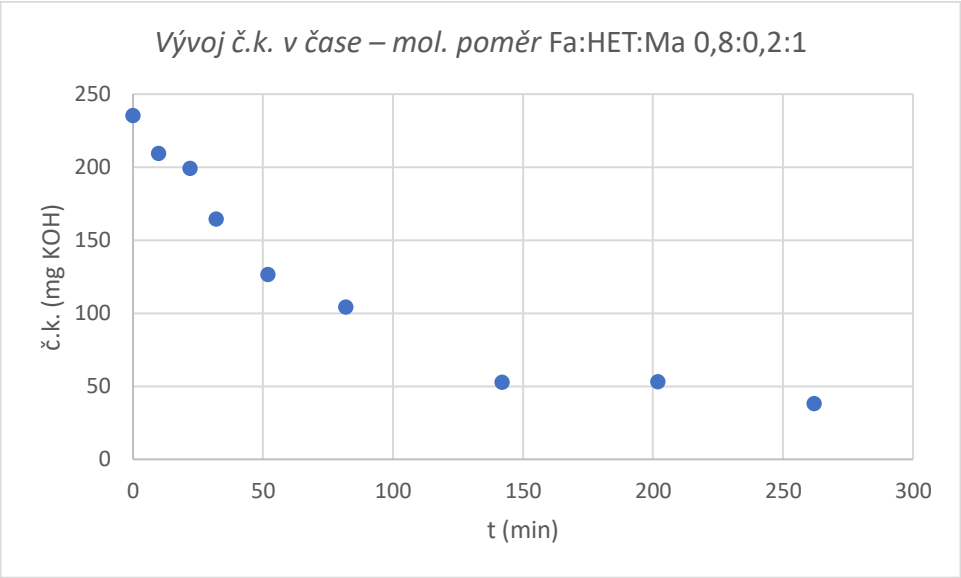


Graf 6 - Vývoj konverze v čase – mol. poměr Fa : Ma 1:3

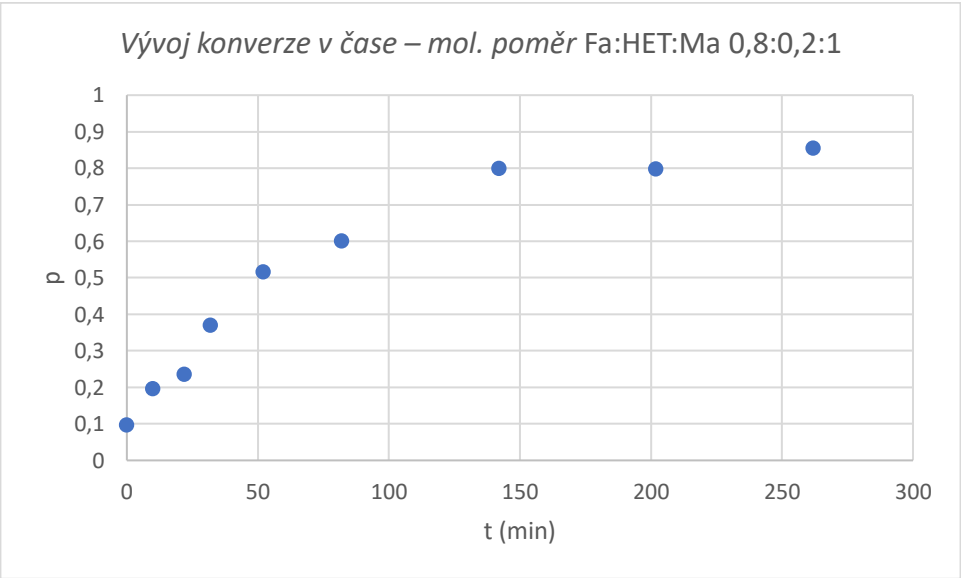
2.2.3.4 Pryskyřice s molárním poměrem Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1

Tabulka 5 - Vývoj č.k. a konverze v čase – mol. poměr Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1

t	t-1	t0	t1	t2	t3	t4	t5	t6	t7 +8g Pg	t8
T	9:30	9:38	9:48	10:00	10:10	10:30	11:00	12:00	13:00	14:00
č.k. (mg KOH)	260	235	209	199	164	126	104	52,4	52,7	37,9
čas v min	X	0	10	22	32	52	82	142	202	262
konverze	0,00	0,10	0,20	0,23	0,37	0,52	0,60	0,80	0,80	0,85



Graf 7 - Vývoj č.k. v čase – mol. poměr Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1.

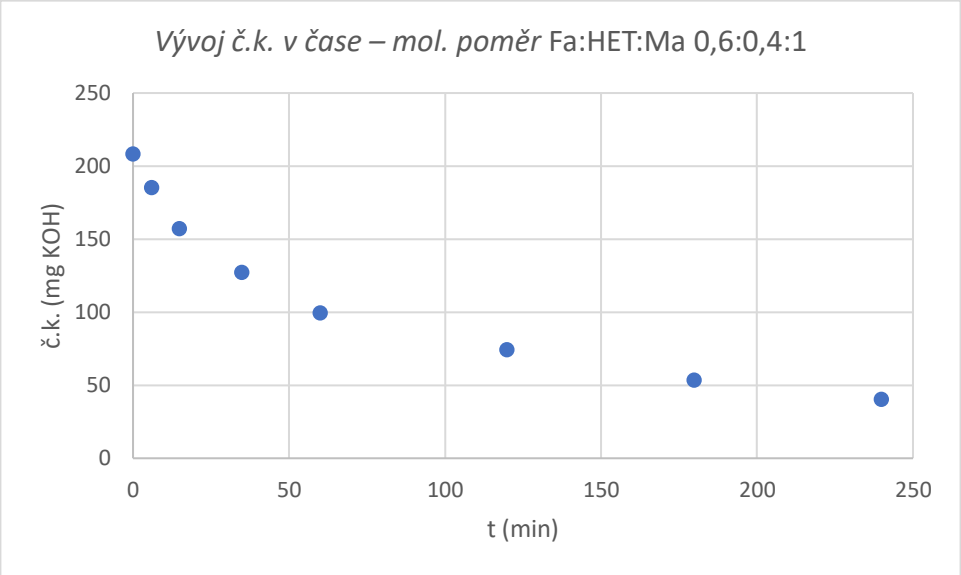


Graf 8 - Vývoj konverze v čase – mol. poměr Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1

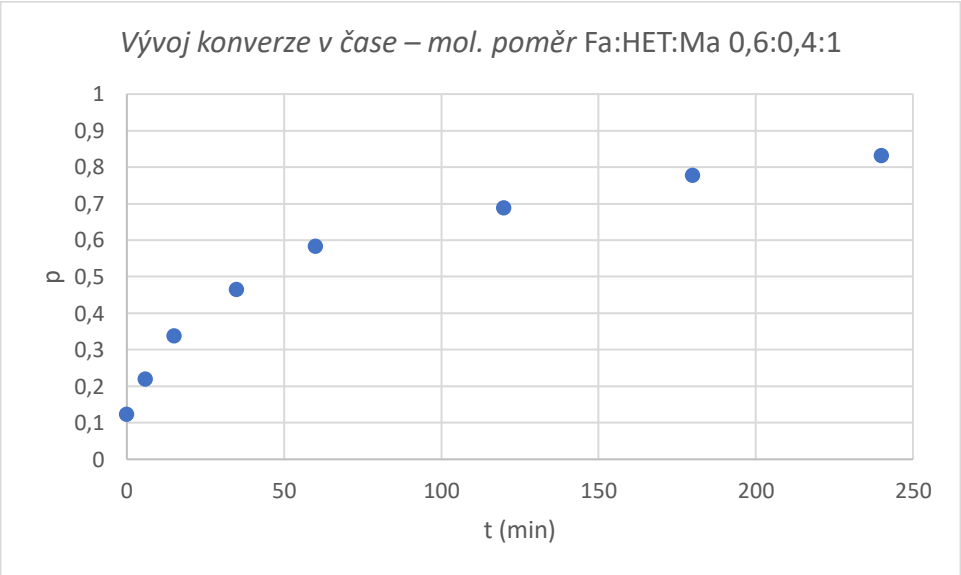
2.2.3.5 Pryskyřice s molárním poměrem Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1

Tabulka 6 - Vývoj č.k. a konverze v čase – mol. poměr Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1

t	t-1	t0	t1	t2	t3	t4	t5	t6	t7
T	9:10	9:15	9:21	9:30	9:50	10:15	11:00	12:00	13:00
č.k. (mg KOH)	237	208	185	157	127	99	74	53	40
čas v min	X	0	6	15	35	60	120	180	240
konverze	0,00	0,12	0,22	0,34	0,46	0,58	0,69	0,78	0,83



Graf 9 - Vývoj č.k. v čase – mol. poměr Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1

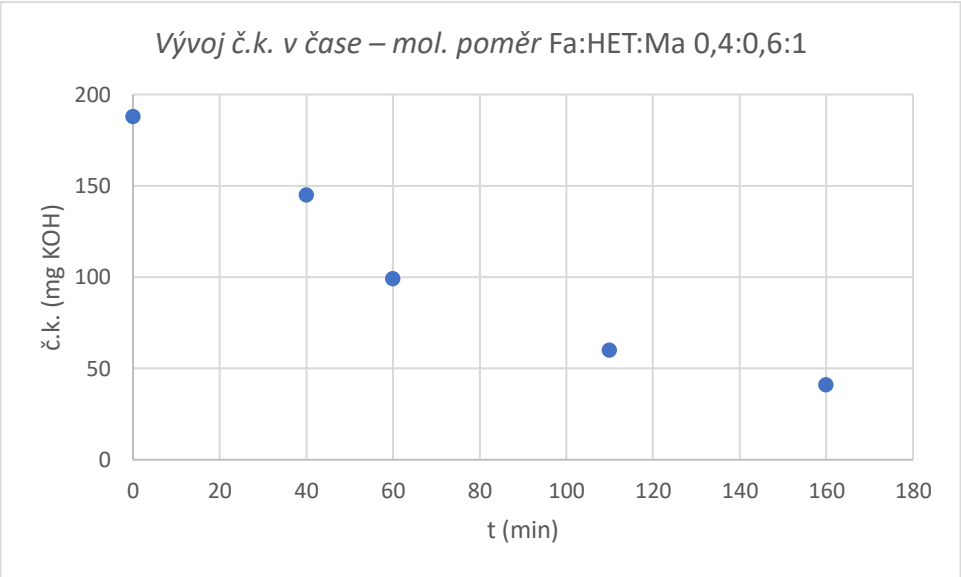


Graf 10 - Vývoj konverze v čase – mol. poměr Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1

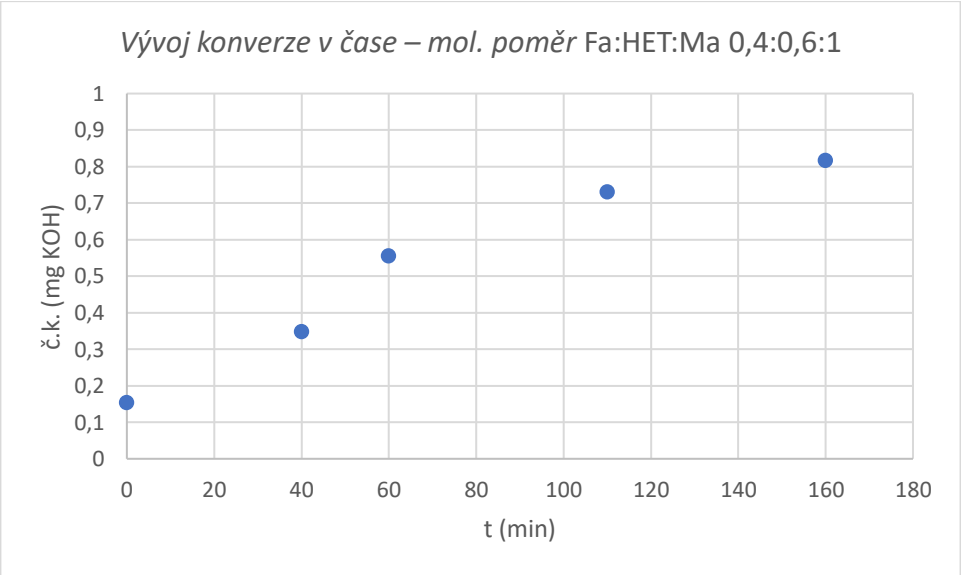
2.2.3.6 Pryskyřice s molárním poměrem Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1

Tabulka 7 - Vývoj č.k. a konverze v čase – mol. poměr Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1

t	t-1	t0	t1	t2	t3	t4
T	9:05	9:10	9:50	10:10	11:00	11:50
č.k. (mg KOH)	222	188	145	99	60	41
čas v min	X	0	40	60	110	160
konverze	0,00	0,15	0,35	0,55	0,73	0,82



Graf 11 - Vývoj konverze v čase – mol. poměr Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1



Graf 12 - Vývoj konverze v čase – mol. poměr Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1

2.3 Příprava zkušebních vzorků

Ze syntetizovaných pryskyřic byla připravena zkušební tělesa, na kterých se prozkoumaly a porovnaly vlastnosti pryskyřic. Nenasycené polyesterové pryskyřice nacházejí hlavní uplatnění v kompozitech, Testování však proběhlo na vzorcích bez plniva, především pak charakteru nátěrů. Důvodem byla eventuální časová náročnost přípravy kompozitních vzorků.

Od každé pryskyřice byla připravena řada vzorků s různou koncentrací hexaalylaminocyklotrifosfazenu (HACTP) a to v následujícím hmotnostním množství:

Tabulka 8 - Koncentrační řada HACTP

Operační název vzorku	0	1	2	3	4	5
Hm. % HACTP	0	0,5	1	1,5	2	2,5

HACTP byl rozpuštěn v pryskyřici ve skleněných lékovkách. Ty byly umístěny do ultrazvuku s příhřevem a směs byla několikrát promíchána, dokud nebyl vidět žádný nerozpuštěný kousek HACTP. Tomuto procesu byly podrobeny i vzorky 0 (bez obsahu HACTP)

Do každého vzorku byl vmíchán kobaltový urychlovač pro nenasycené polyesterové pryskyřice firmy DCH-Sincolor ve množství 0,05 hm% Co na pryskyřici.

Před použitím byl pak do ampule vmíchán iniciátor pro nenasycené polyesterové pryskyřice také firmy DCH-Sincolor ve množství 0,0847ml na 10g pryskyřice.

2.3.1 Nátěry skel

Skleněné desky byly natřeny natahovacím pravítkem se štěrbinou 0,21mm. Celkem bylo připraveno 12 desek od každého typu pryskyřice (2 pro každou koncentraci HACTP). Natřené desky pak byly ponechány ve vodorovné poloze za laboratorní teploty přes noc. Druhý den byla polovina desek dotvrzena při režimu 40°C 1h – 60°C 1h – 80°C 1h. Druhá polovina zůstala nedotvrzena.

2.3.2 Nátěry plechů

Byly připraveny dva typy plechových desek, od každého 12 kusů. Jeden kratší a širší pro zkoušku hloubením a jeden užší a delší pro zkoušku pádu závaží. Oba typy byly odmaštěny v lázni chloroformu na ultrazvuku a poté acetonem napuštěnou látkou. Nátěr byl pak proveden

natahovacím pravítkem se štěrbinou 0,2mm. Stejně jako skla byla polovina druhý den dotvrzena při režimu 40°C 1h – 60°C 1h – 80°C 1h.

2.3.3 Odlité vzorky

Byly připraveny dva typy odlitých vzorků v silikonových formách. Jeden tenký (asi 0,5mm) pro stanovení nasákavosti a extrahovatelného podílu a druhý tlustší (asi 5mm) pro stanovení Limitního kyslíkového čísla a pro analýzu na konickém kalorimetru. Jako předtím bylo od každého typu připraveno 12 vzorků a polovina byla druhý den dotvrzena při režimu 40°C 1h – 60°C 1h – 80°C 1h.

2.4 Testování vzorků

2.4.1 Viskozita

Viskozita byla měřena na Höpplerově rheo-viskozimetru. Část již styrenem zředěné pryskyřice byla odebrána z plechovky a vpravena to kyvety s konstantou 1,05758 a vytemperována na 25°C. Tyčinka s kuličkou byly do pryskyřice vtlačovány pod závažím 100 ρ/cm^2 do hloubky 30 mm. Byl měřen čas a výsledná viskozita byla vypočtena podle:

$$\eta_{25°C} = k \,.\, p \,.\, t$$

Rovnice 5 - Viskozita

Kde k je konstanta kyvety, p je zatížení a t je čas průchodu kuličky do hloubky 30mm a η je viskozita v mPa.s.

Tabulka 9 - Viskozita všech systémů proměřená na Höpplerově rheo-viskozimetru

Systém	1:1	1:2	1:3	0,2	0,4	0,6
t (s)	42	40	28	19	30	21
η (mPa.s)	4442	4230	2961	2009	3173	2221

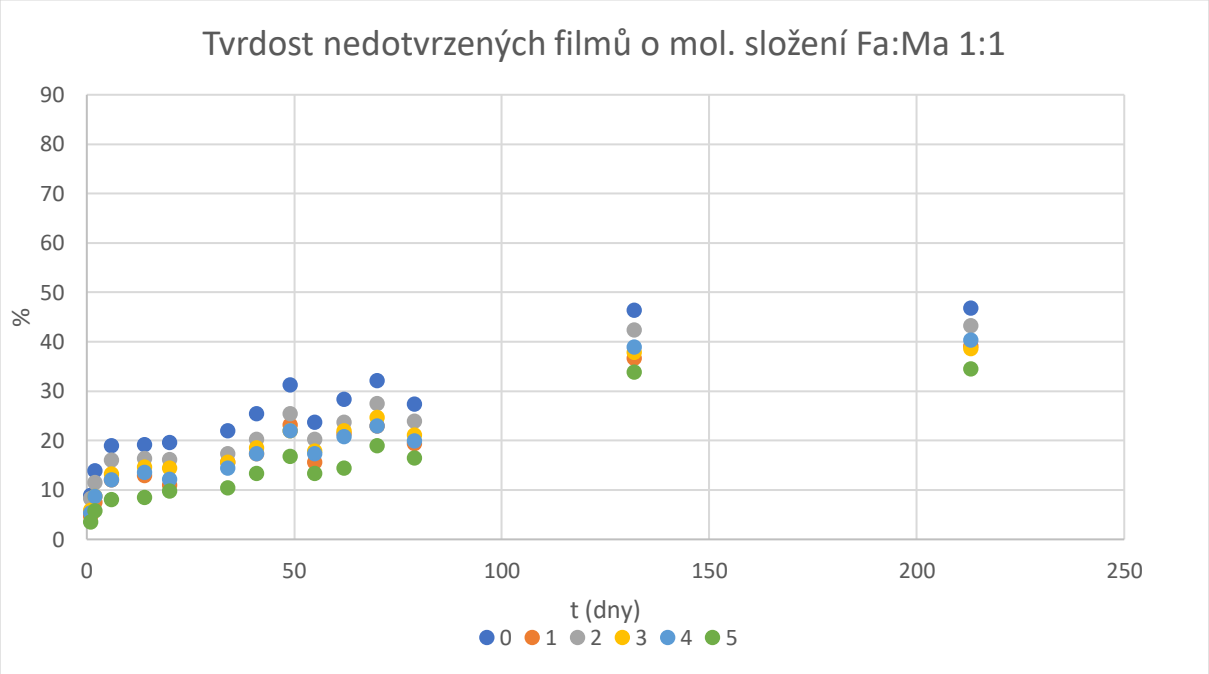
2.4.2 Tvrdost

Zkouška tvrdosti vytvrzených nenasycených polyesterových pryskyřic byla prováděna na výše zmíněných skleněných deskách. Použitou metodou bylo kyvadlo podle Königa. Nejdříve bylo vyzkoušena metoda i podle Persoze, ale kyvadlo na vytvrzených filmech prokluzovalo a tak nebyla metoda dále využívána. Výsledky z obou metod bohužel nejsou porovnatelné.

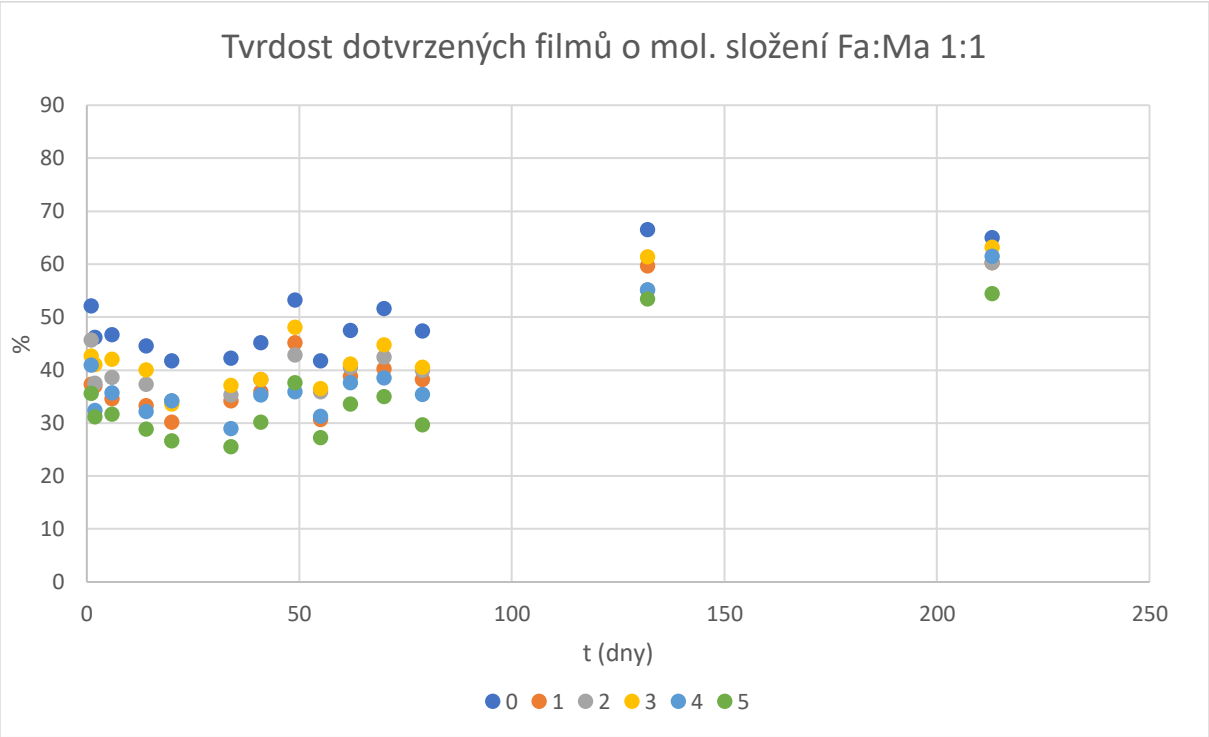
Před začátkem měření a po jeho ukončení byl proměřen skleněný standard. Ze střední hodnoty počtu kyvů před a po měření standardu pak byly vypočteny procentuální hodnoty tvrdosti polyesterových filmů.

V následujících grafech jsou hodnoty procentuální tvrdosti a jejich vývoj v průběhu dní. Čísla od 0 do 5 v legendě odpovídají různým koncentracím HACTP:

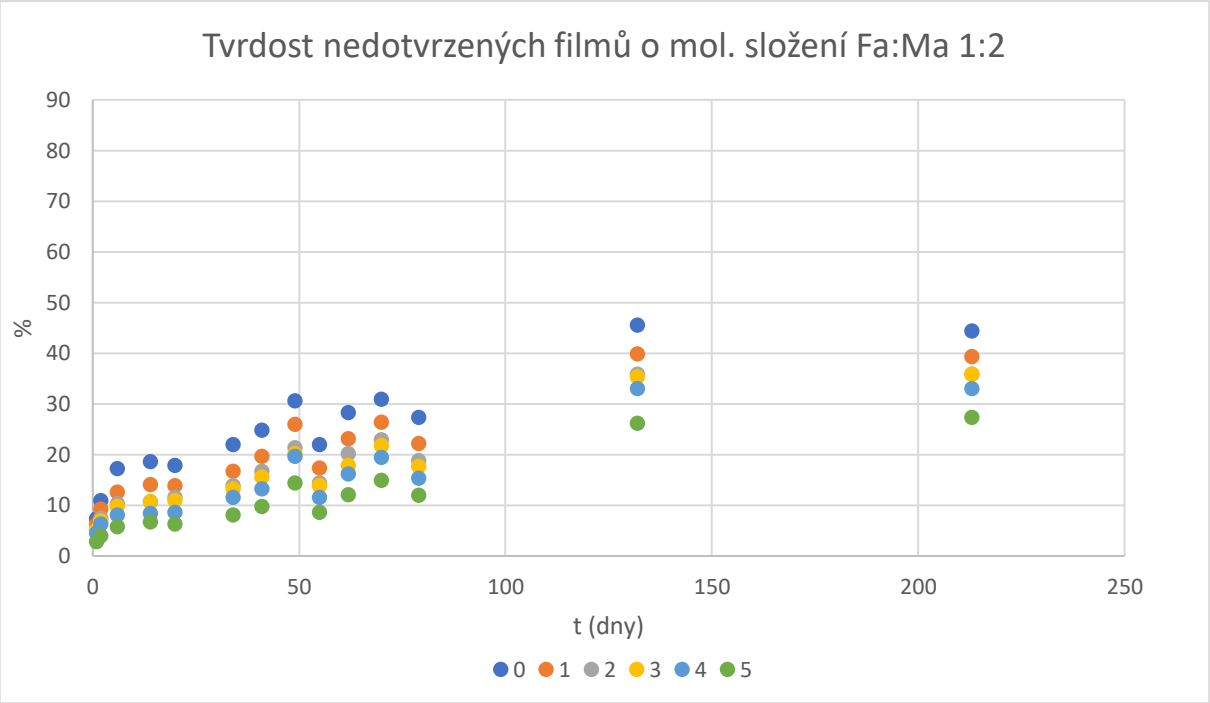
0) – 0 hm.% HACTP; 1) – 0,5 hm.% HACTP; 2) – 1 hm.% HACTP; 3) – 1,5 hm.% HACTP; 4) – 2 hm.% HACTP; 5) – 2,5 hm.% HACTP



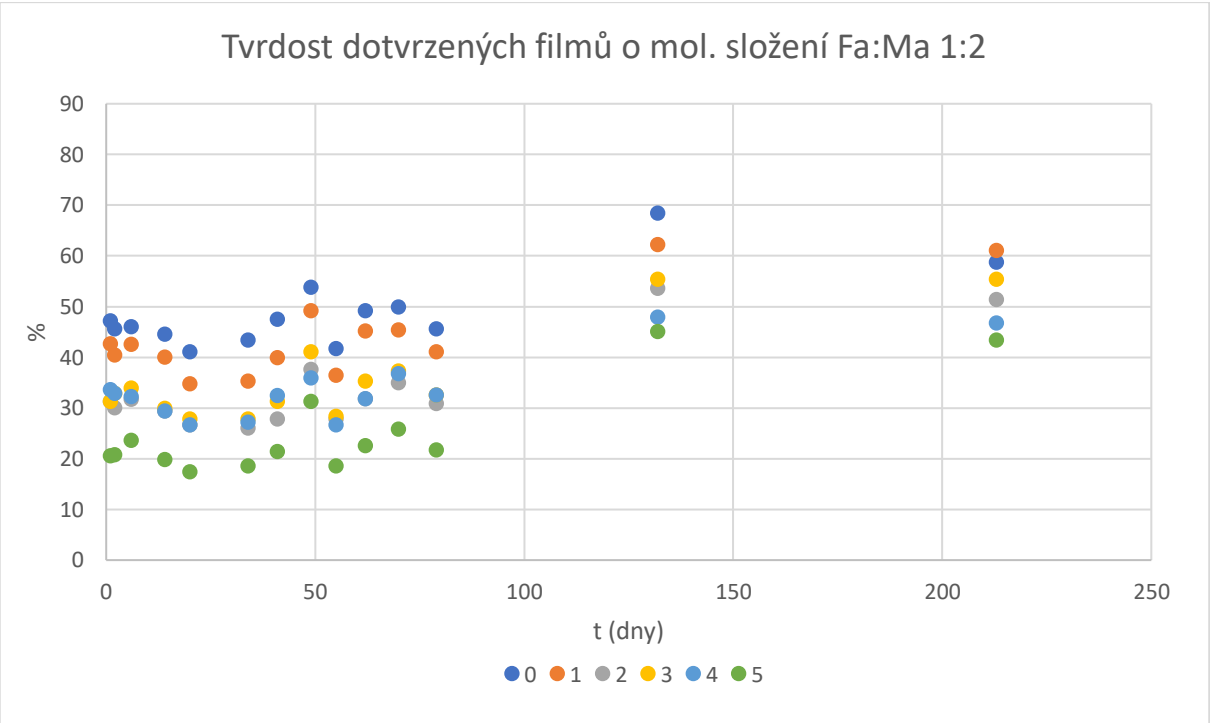
Graf 13 - Tvrdost nedotvrzených filmů o mol. složení Fa:Ma 1:1



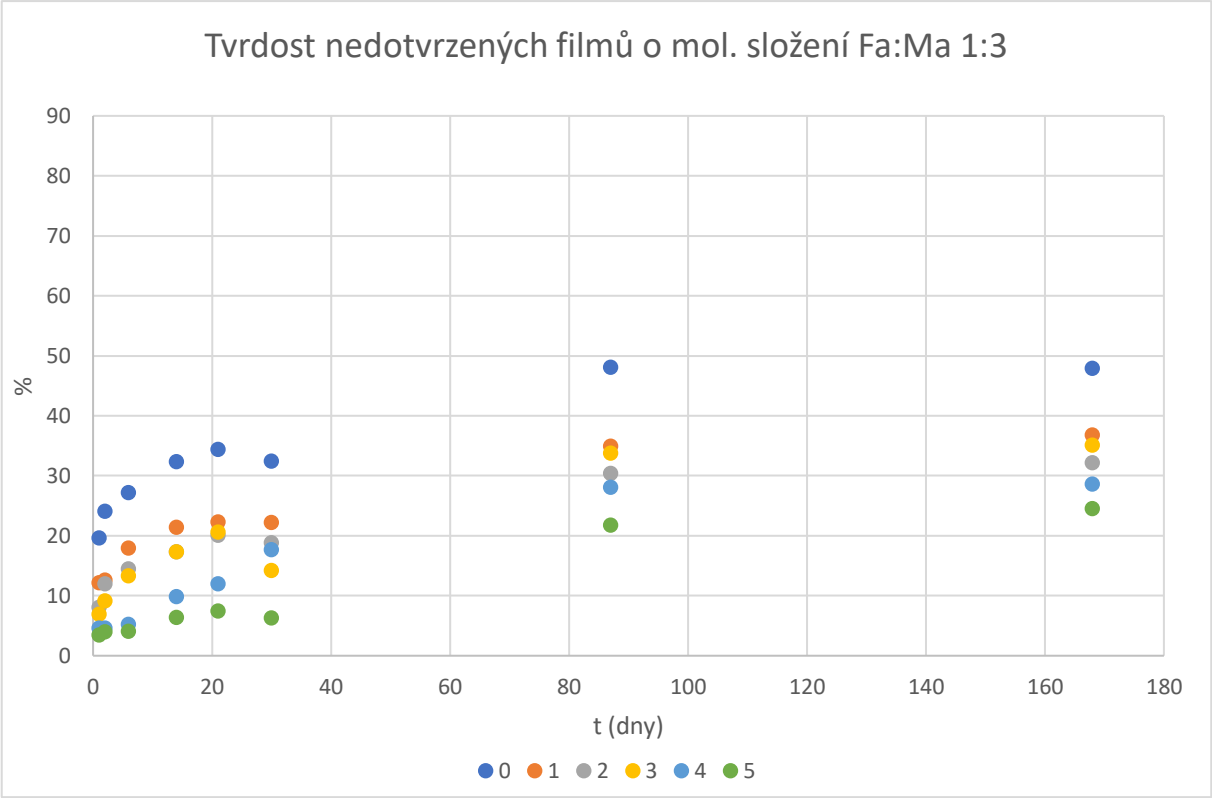
Graf 14 - Tvrdost dotvrzených filmů o mol. složení Fa:Ma 1:1



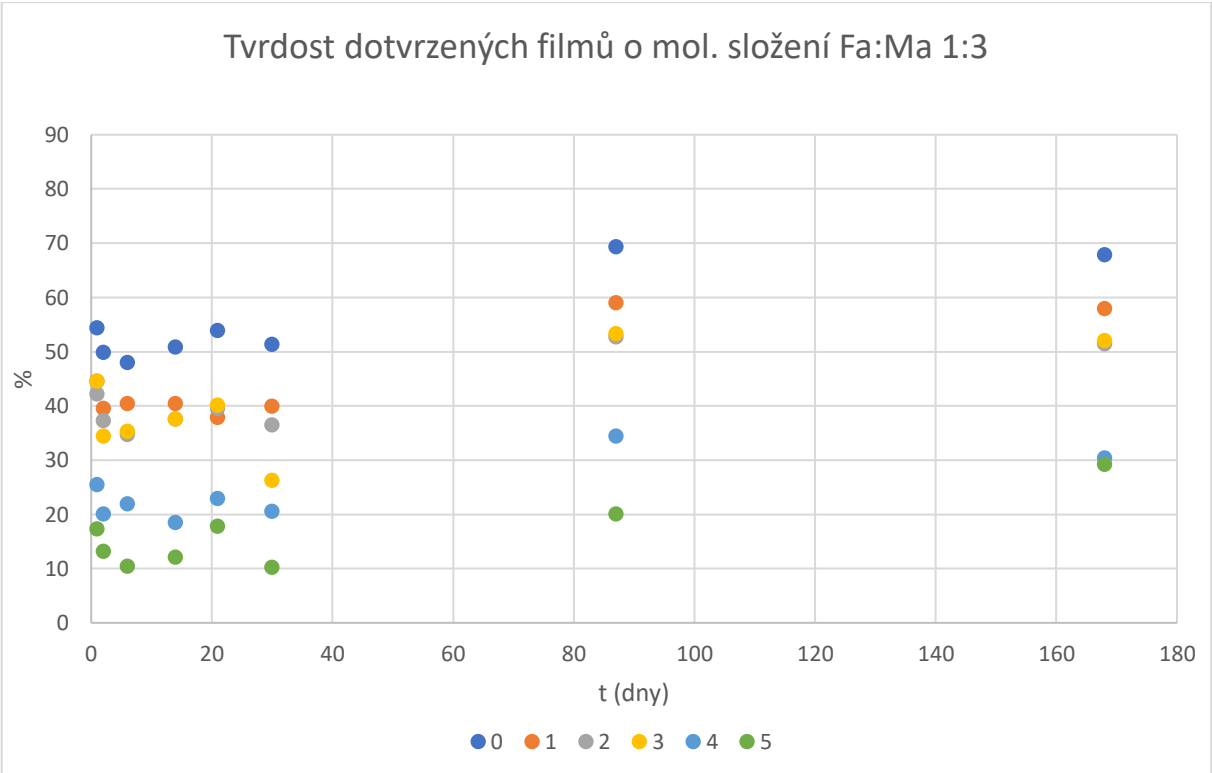
Graf 15 - Tvrdost nedotvrzených filmů o mol. složení Fa:Ma 1:2



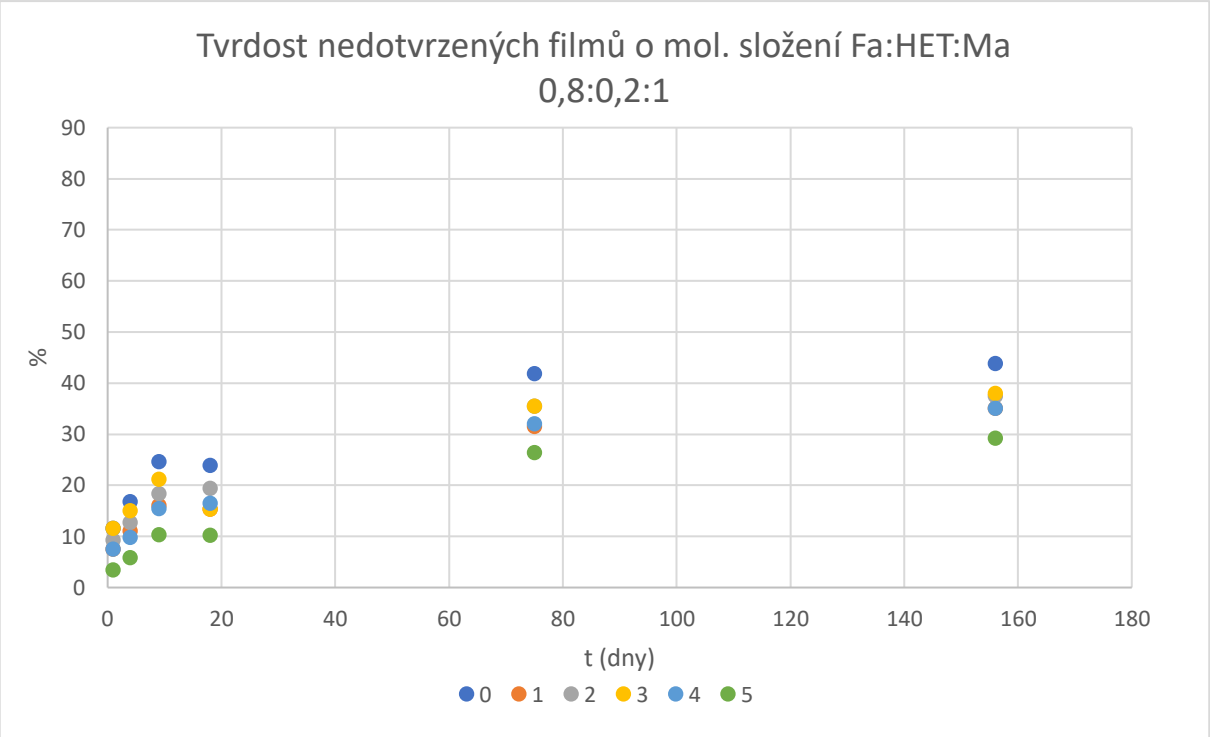
Graf 16 - Tvrdost dotvrzených filmů o mol. složení Fa:Ma 1:2



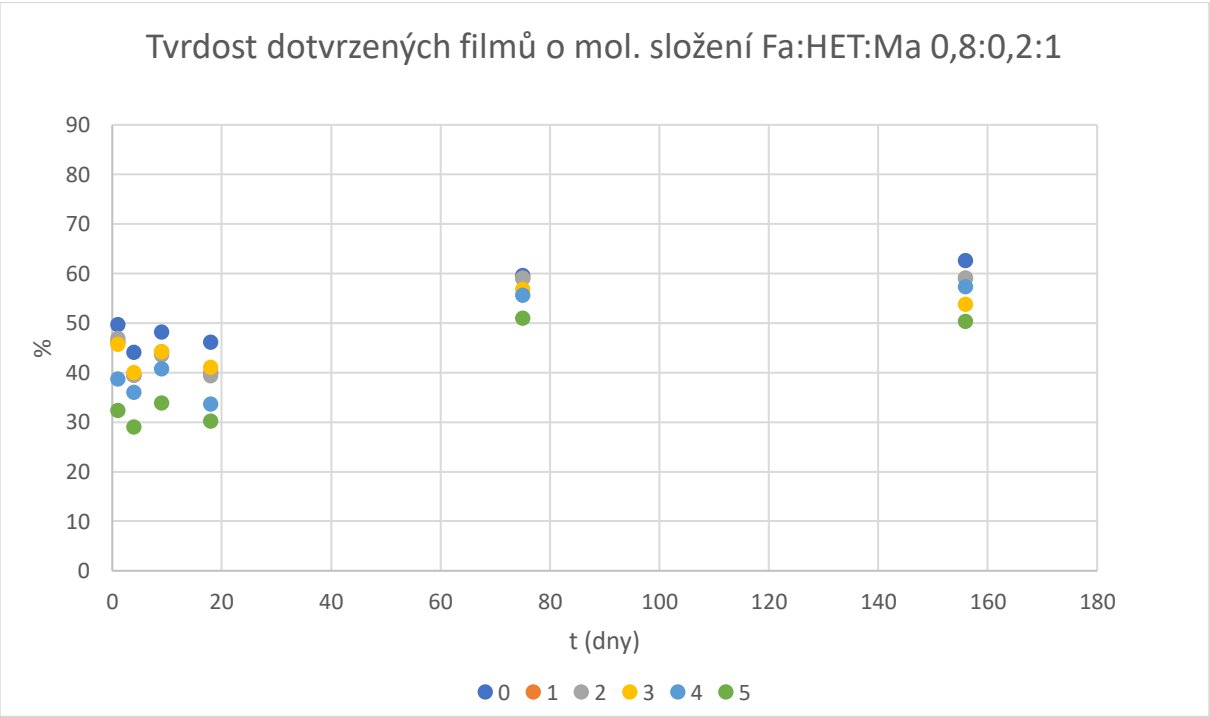
Graf 17 - Tvrdost nedotvrzených filmů o mol. složení Fa:Ma 1:3



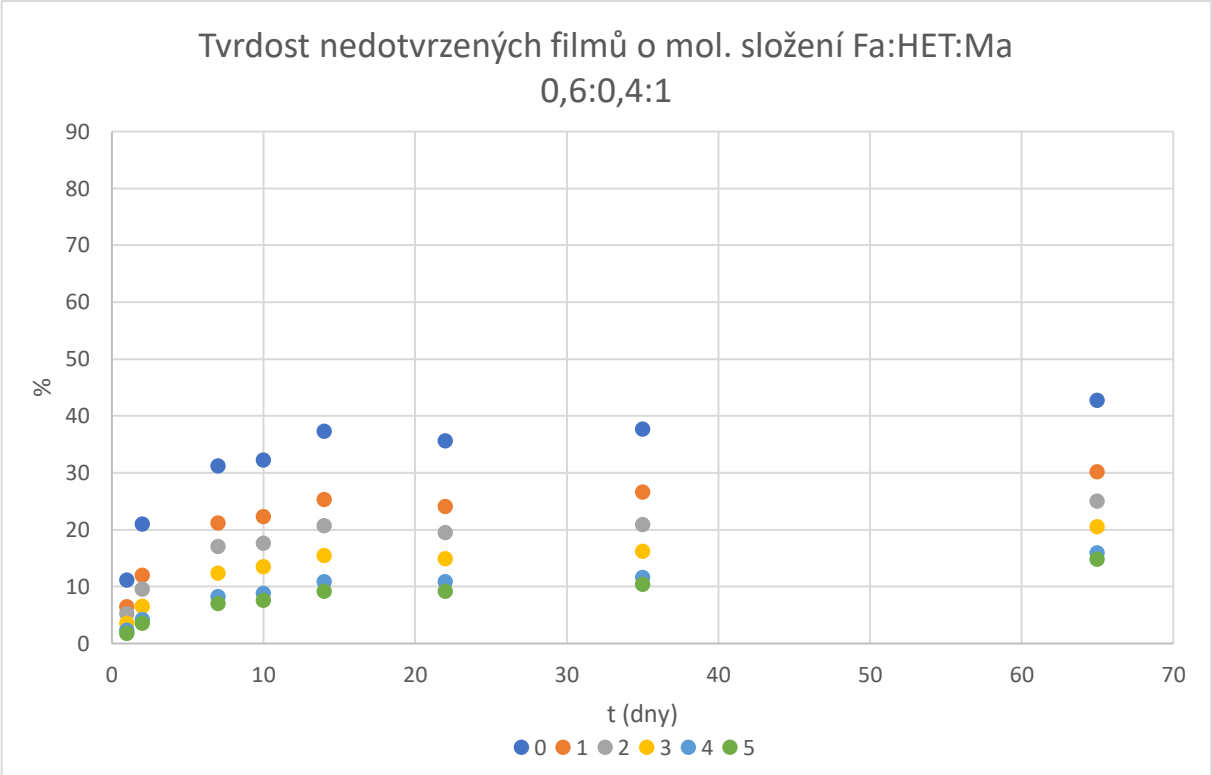
Graf 18 - Tvrdost dotvrzených filmů o mol. složení Fa:Ma 1:3



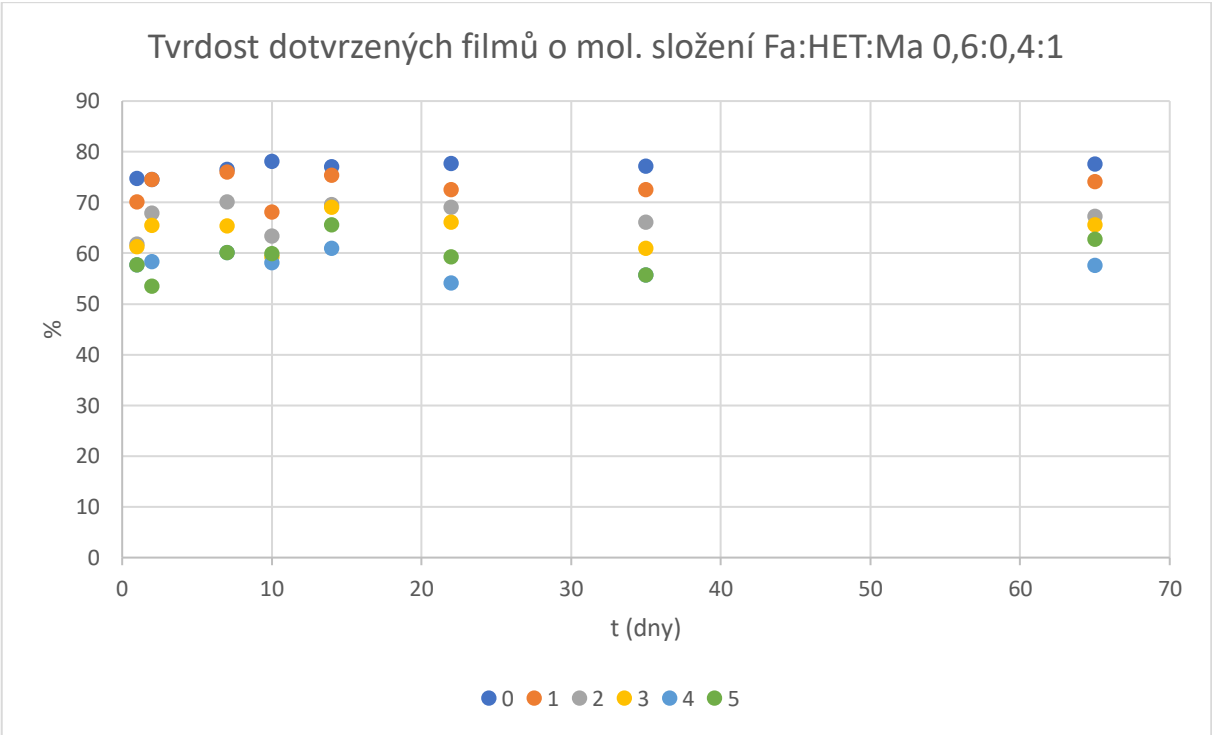
Graf 19 - Tvrdost nedotvrzených filmů o mol. složení Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1



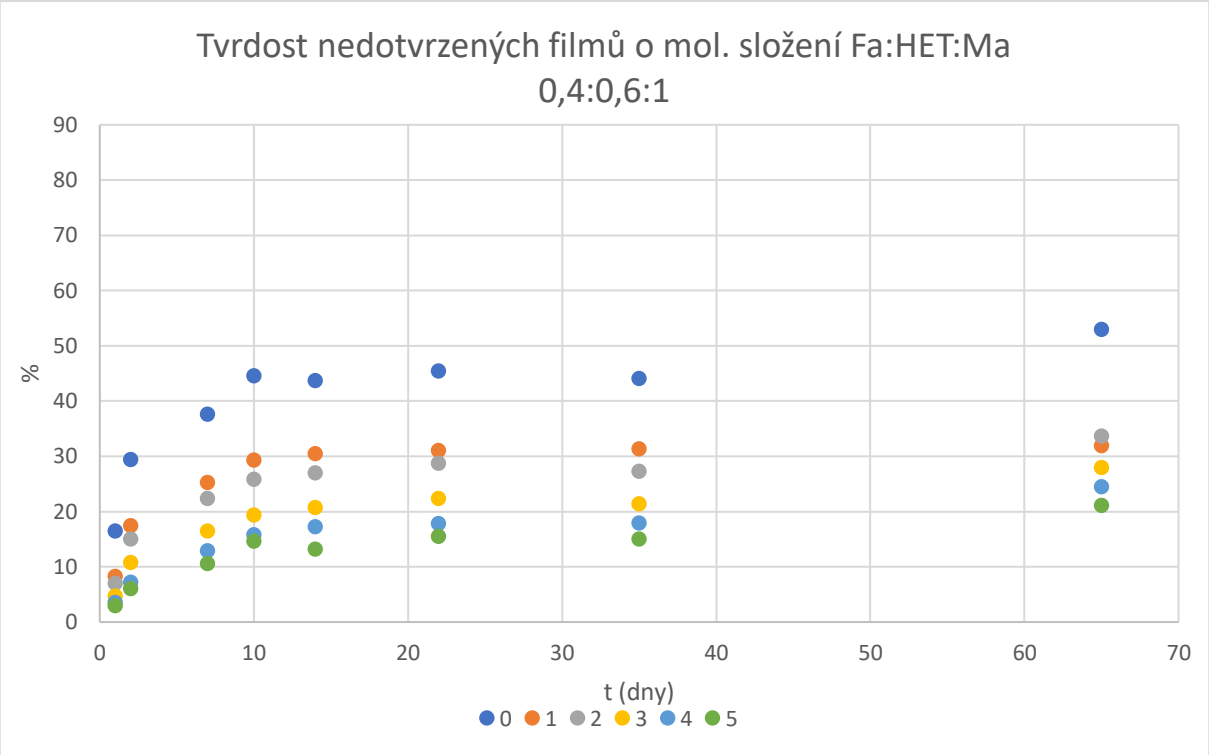
Graf 20 - Tvrdost dotvrzených filmů o mol. složení Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1



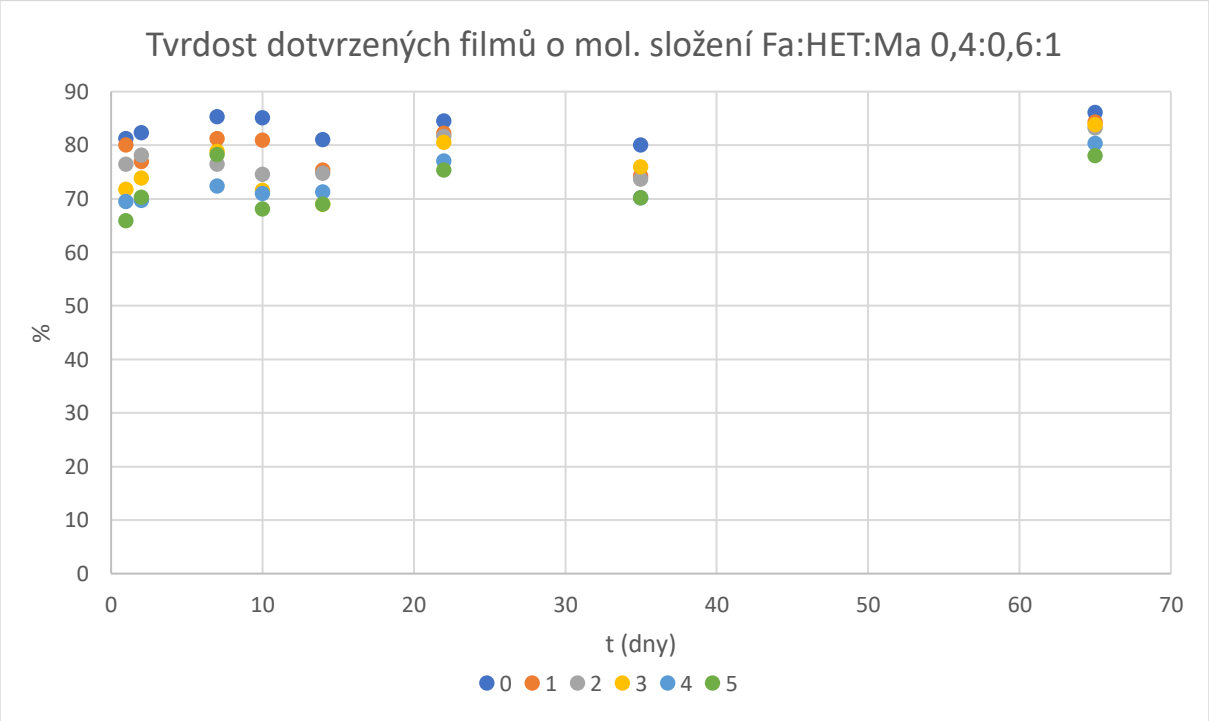
Graf 21 - Tvrdost nedotvrzených filmů o mol. složení Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1



Graf 22 - Tvrdost dotvrzených filmů o mol. složení Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1



Graf 23 - Tvrdost nedotvrzených filmů o mol. složení Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1



Graf 24 - Tvrdost dotvrzených filmů o mol. složení Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1

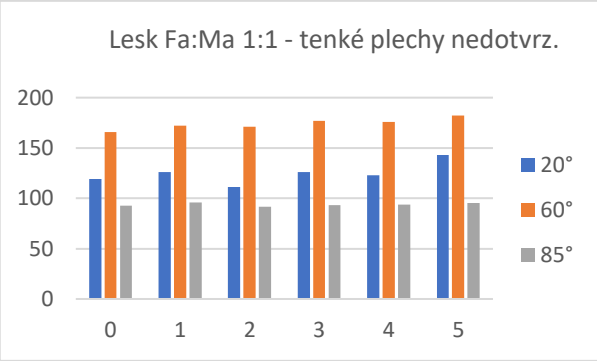
2.4.3 Lesk

Lesk byl měřen digitálním leskoměrem na skleněných i plechových deskách. Digitální leskoměr proměřil lesk v úhlech 20°, 60°a 85°.

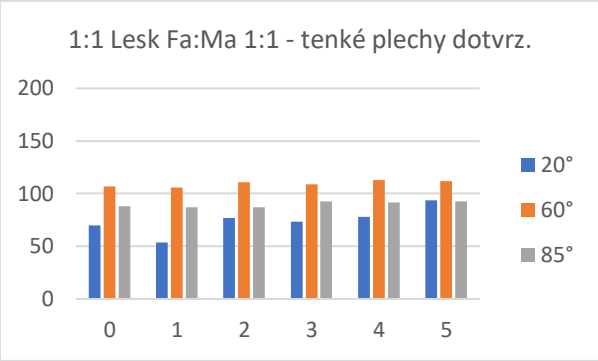
V následujících grafech jsou výsledky měření. Osa *x* odkazuje na koncentrace HACTP:

0) – 0 hm.% HACTP; 1) – 0,5 hm.% HACTP; 2) – 1 hm.% HACTP; 3) – 1,5 hm.% HACTP; 4) – 2 hm.% HACTP; 5) – 2,5 hm.% HACTP

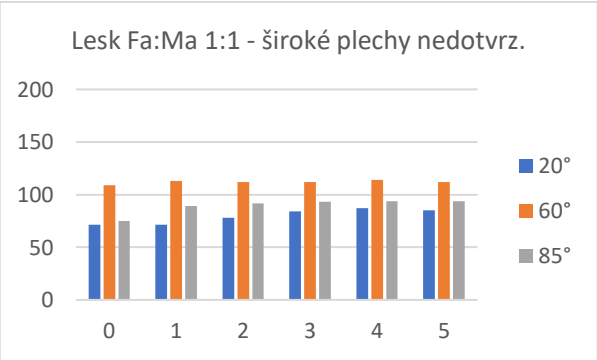
Na ose *y* je reflektance v %.



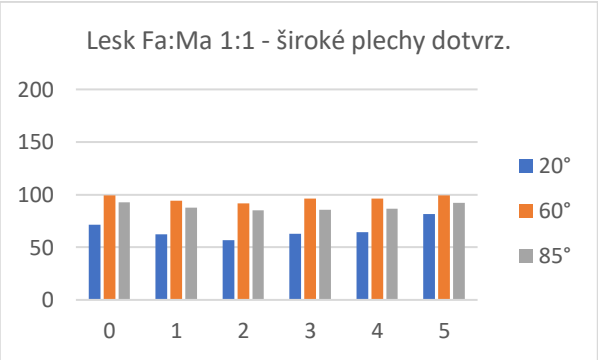
Graf 25 – Lesk Fa:Ma 1:1 - tenké plechy nedotvrz.



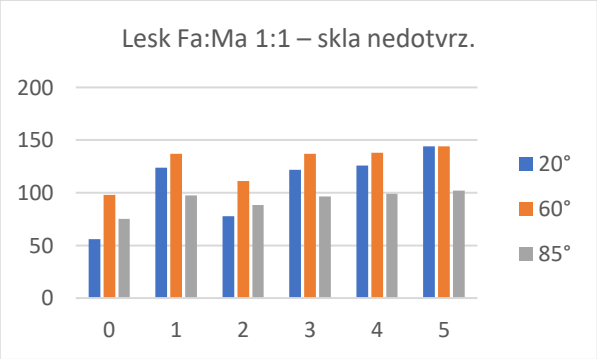
Graf 26 - Lesk Fa:Ma 1:1 - tenké plechy dotvrz.



Graf 27 - Lesk Fa:Ma 1:1 - široké plechy nedotvrz.

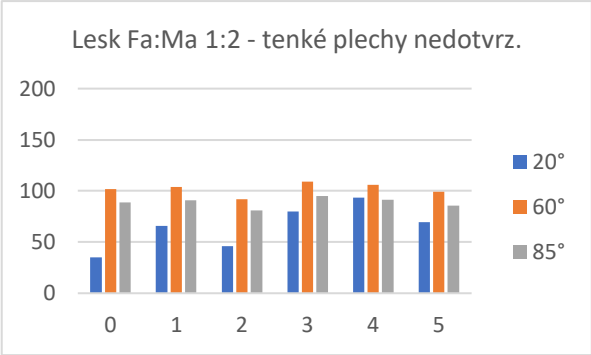


Graf 28 - Lesk Fa:Ma 1:1 - široké plechy dotvrz.

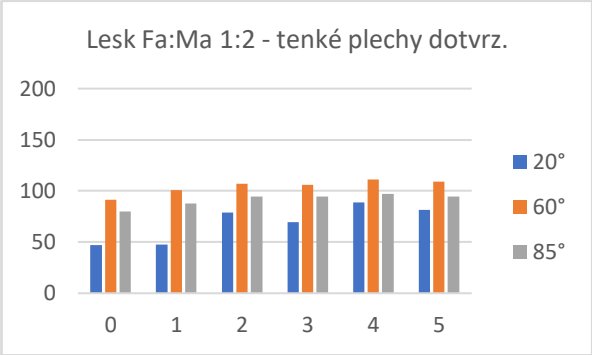


Graf 29 - Lesk Fa:Ma 1:1 – skla nedotvrz.

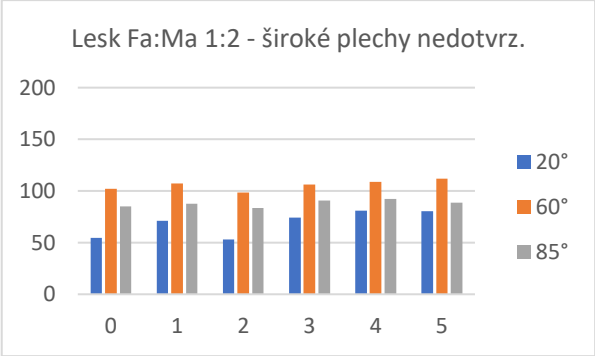
Graf 30 - Lesk Fa:Ma 1:1 – skla dotvrz.



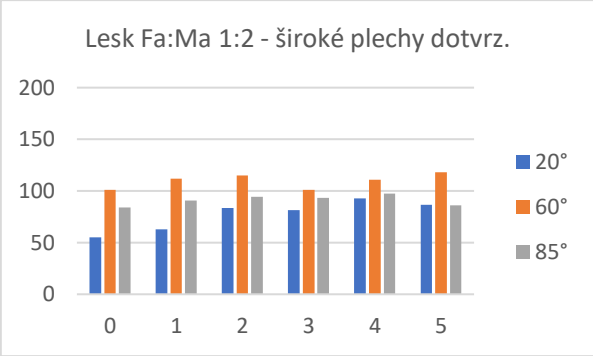
Graf 31 - Lesk Fa:Ma 1:2 - tenké plechy nedotvrz.



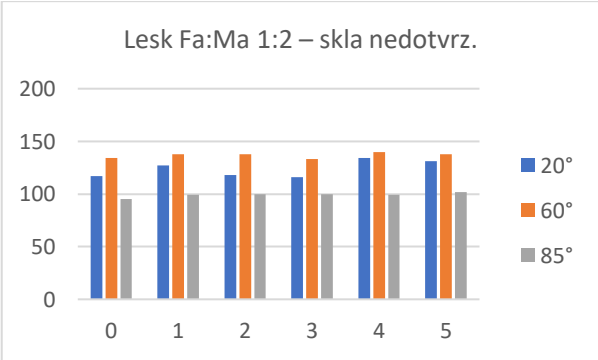
Graf 32 - Lesk Fa:Ma 1:2 - tenké plechy dotvrz.



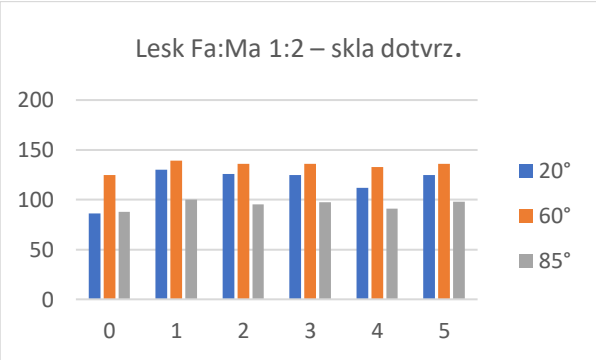
Graf 33 - Lesk Fa:Ma 1:2 - široké plechy nedotvrz.



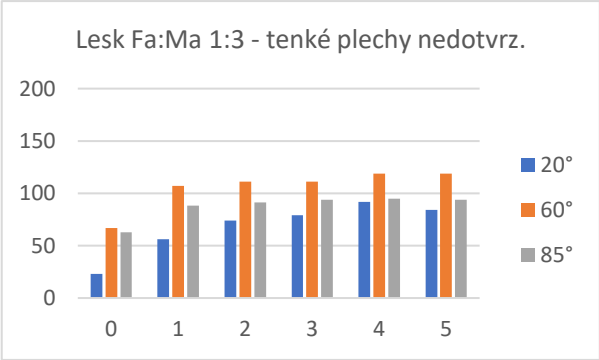
Graf 34 - Lesk Fa:Ma 1:2 - široké plechy dotvrz.



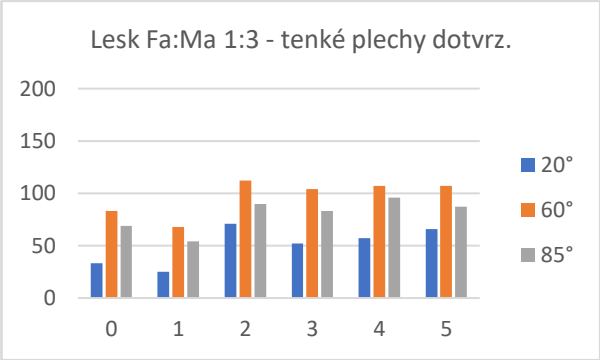
Graf 35 - Lesk Fa:Ma 1:2 – skla nedotvrz.



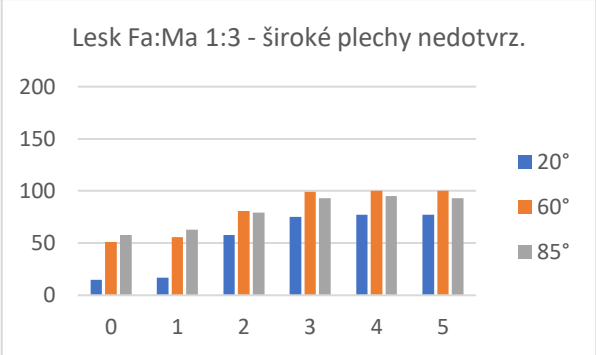
Graf 36 - Lesk Fa:Ma 1:2 – skla dotvrz.



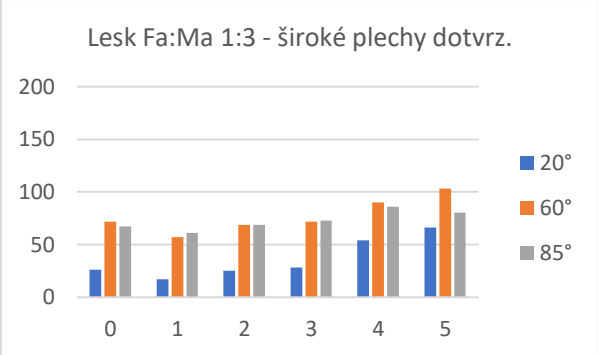
Graf 37 - Lesk Fa:Ma 1:3 - tenké plechy nedotvrz.



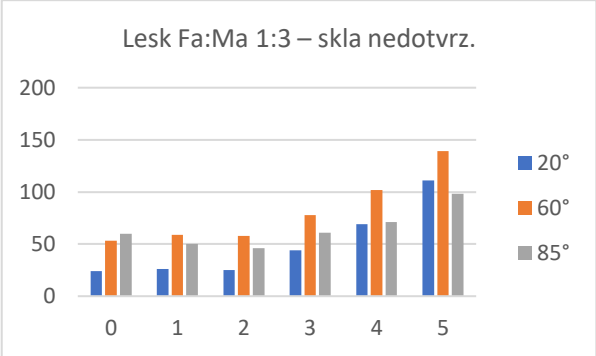
Graf 38 - Lesk Fa:Ma 1:3 - tenké plechy dotvrz.



Graf 39 - Lesk Fa:Ma 1:3 - široké plechy nedotvrz.

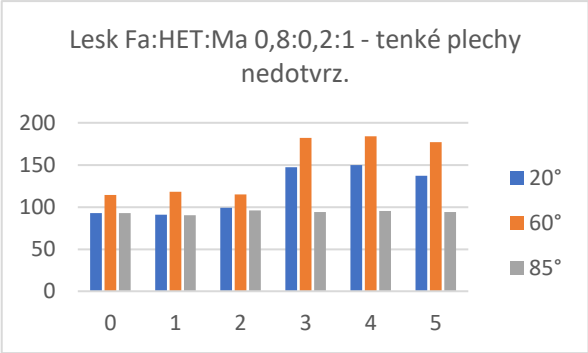


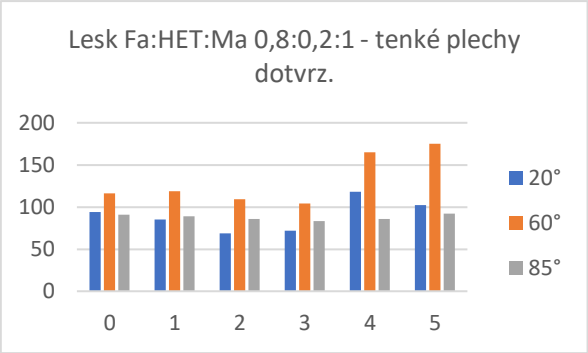
Graf 40 - Lesk Fa:Ma 1:3 - široké plechy dotvrz.



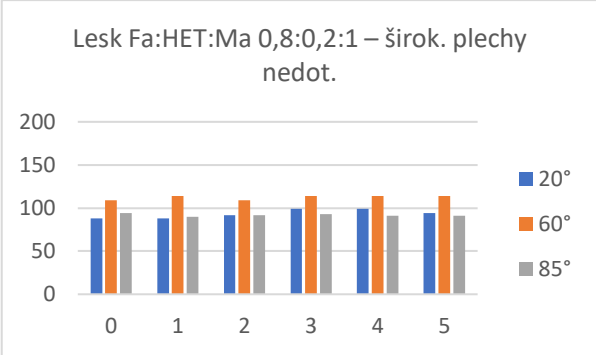
Graf 41 - Lesk Fa:Ma 1:3 – skla nedotvrz.

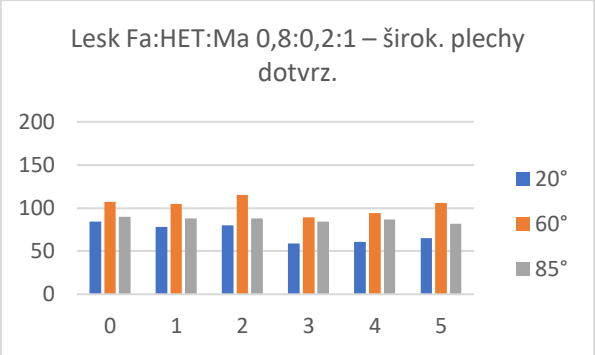
Graf 42 - Lesk Fa:Ma 1:3 – skla dotvrz.



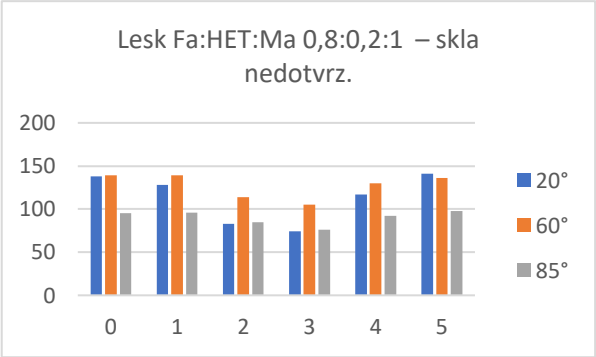


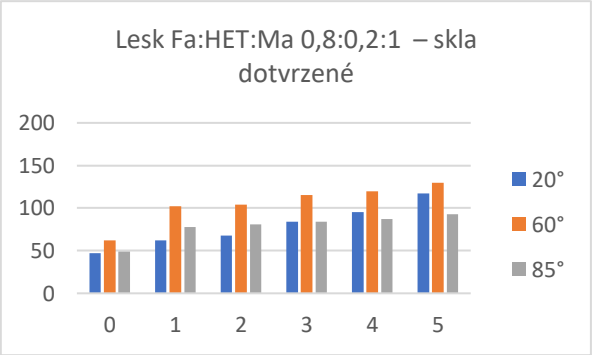
Graf 43 - Lesk Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1 - tenké plechy nedotvrz. Graf 44 - Lesk Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1 - tenké plechy dotvrz.



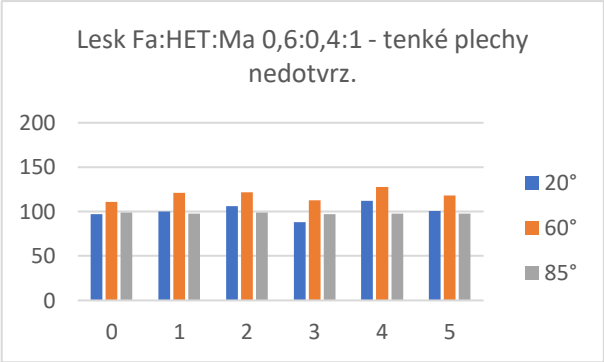


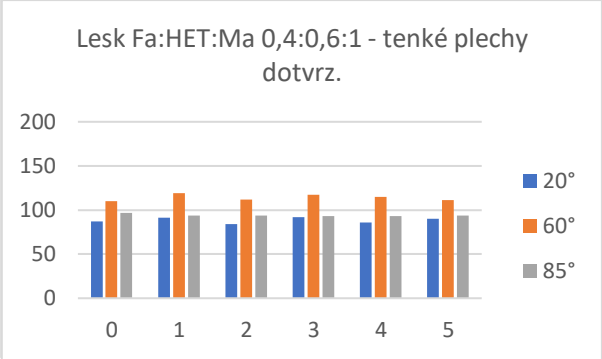
Graf 45 - Lesk Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1 – širok. plechy nedot. Graf 46 - Lesk Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1 – širok. plechy dot.



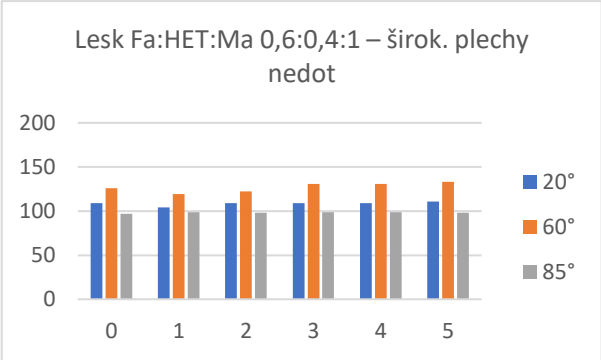


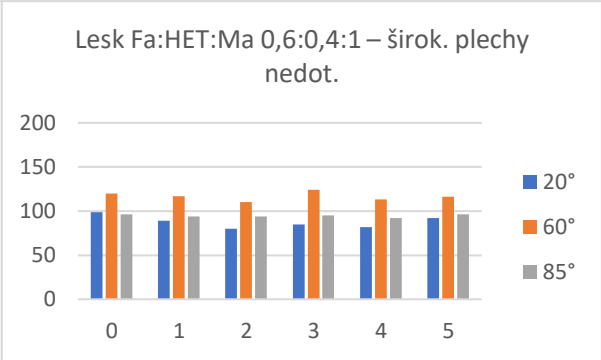
Graf 47 – Lesk Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1 – skla nedotvrz. Graf 48 - Lesk Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1 – skla dotvrz.



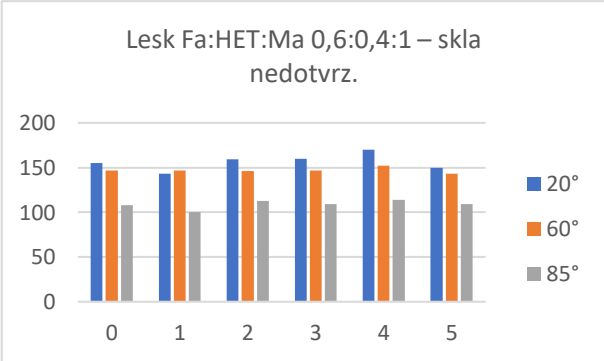


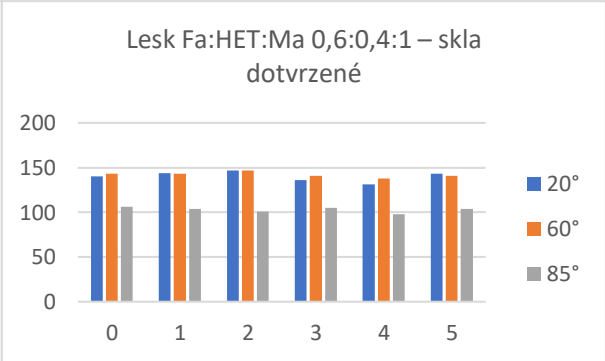
Graf 49 - Lesk Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1 - tenké plechy nedotvrz. Graf 50 - Lesk Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 - tenké plechy dotvrz.



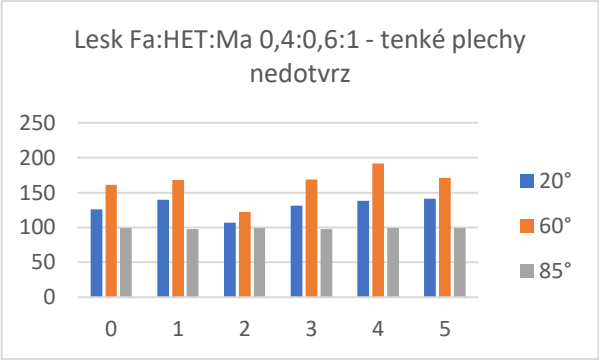


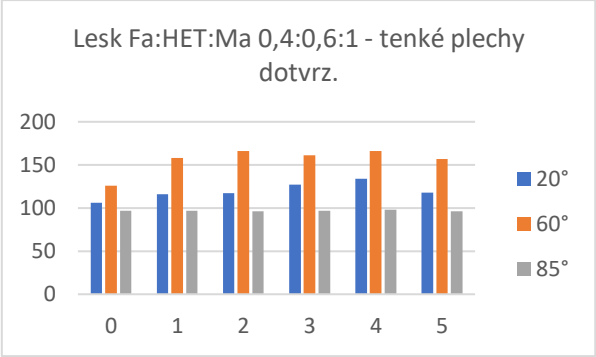
Graf 51 - Lesk Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1 – širok. plechy nedot Graf 52 - Lesk Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1 – širok. plechy nedot.



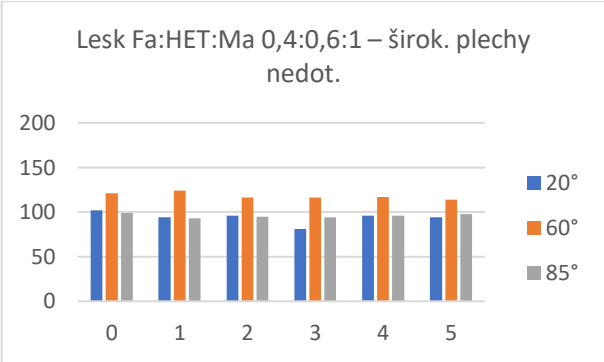


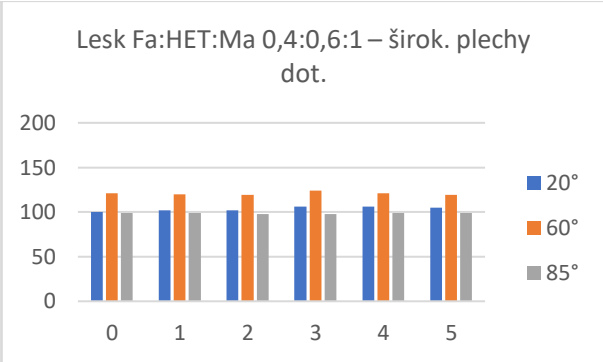
Graf 53 - Lesk Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1 – skla nedotvrz. *Graf 54 - Lesk Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1 – skla dotvrz.*



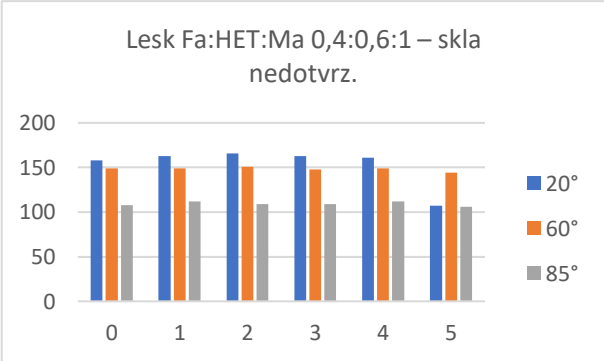


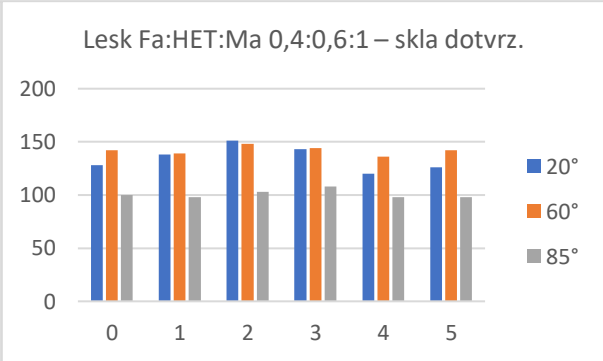
Graf 55 - Lesk Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 - tenké plechy nedotvrz. Graf 56 - Lesk Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 - tenké plechy dotvrz.





Graf 57 - Lesk Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 – širok. plechy nedot. Graf 58 - Lesk Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 – širok. plechy dot.



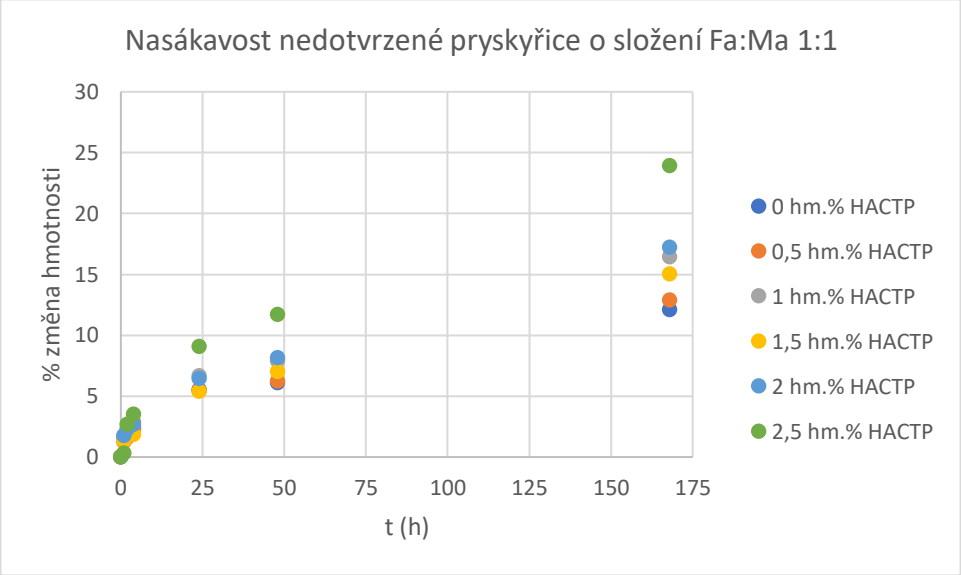


Graf 59 - Lesk Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 – skla nedotvrz. *Graf 60 - Lesk Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 – skla dotvrz.*

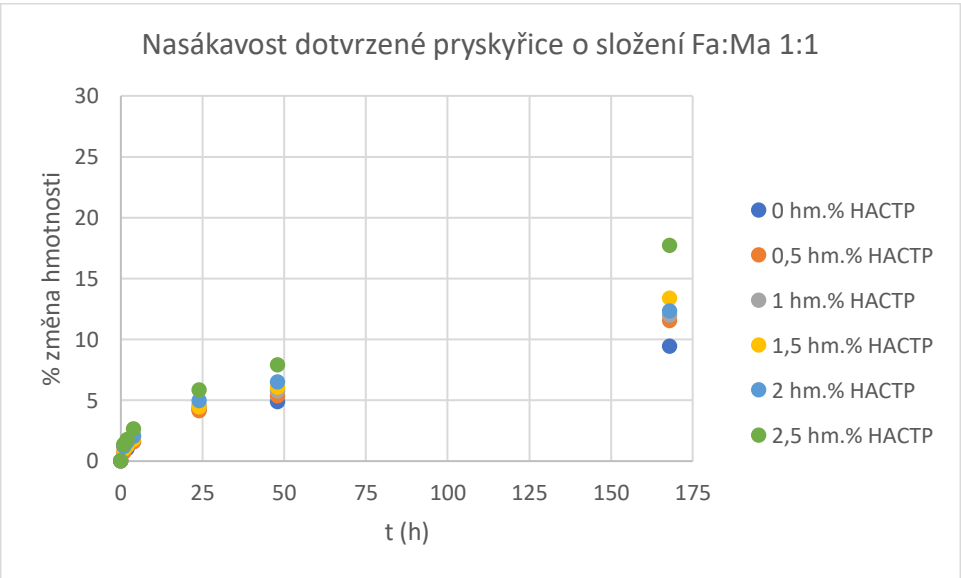
Pozn.: Tenké a široké plechy byly z rozdílného materiálu, a tudíž je mezi sebou nelze porovnat.

2.4.4 Nasákavost

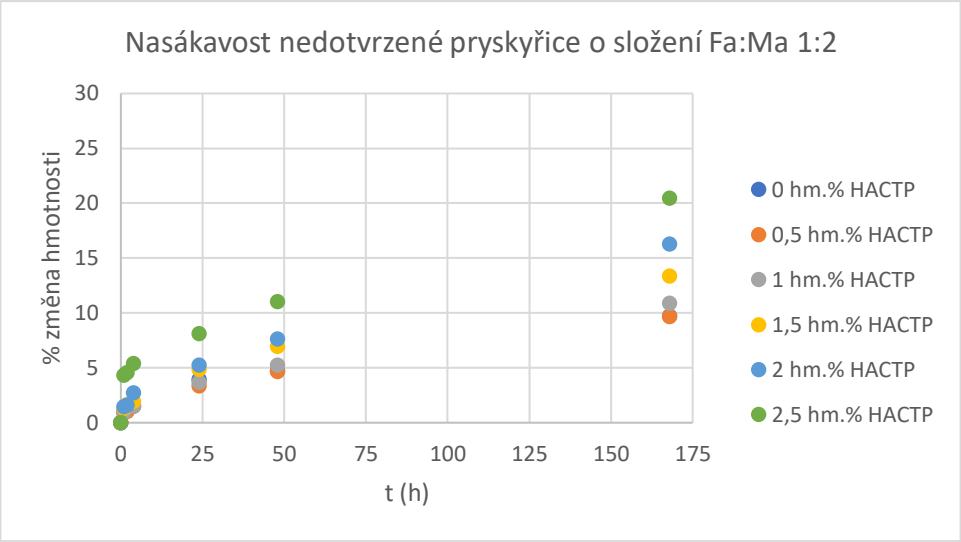
Pro nasákavost byly použity tenké odlité vzorky. Ty byly nejdříve zváženy a poté ponořeny do destilované vody v plastových kelímcích. Vzorky byly z vody vyjmuty a zváženy po 1h, 2h, 4h, 1d, 2d a 7d. U vzorků se složením Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 a Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 probíhalo měření měsíc.



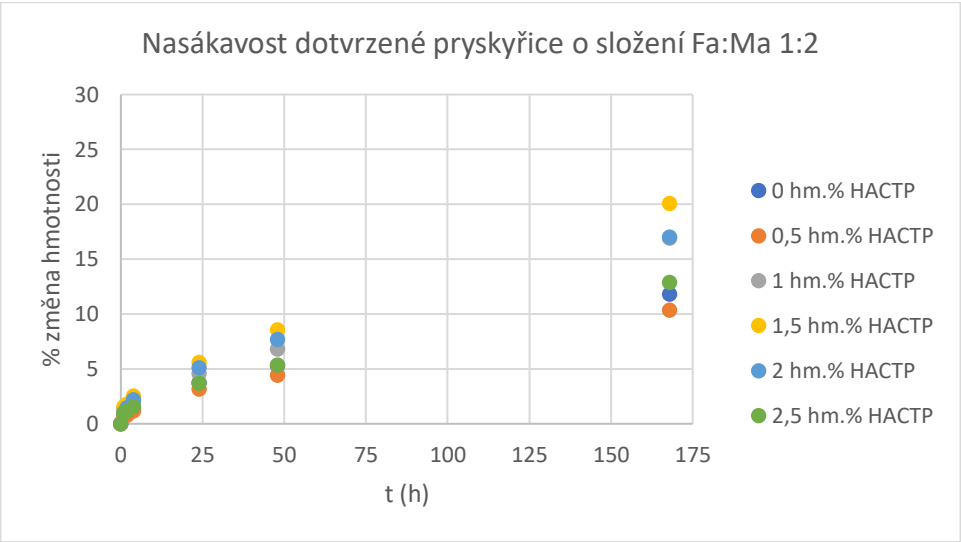
Graf 61 - Nasákavost nedotvrzené pryskyřice o složení Fa:Ma 1:1



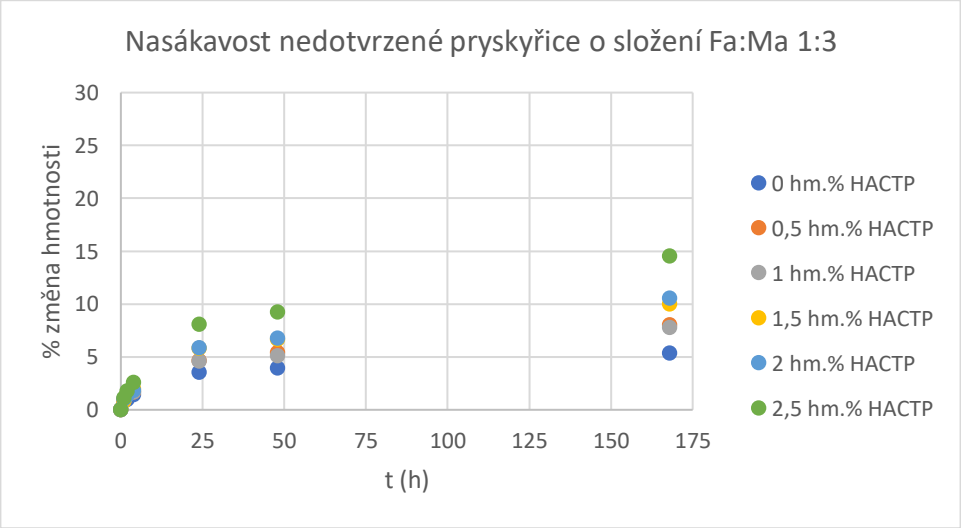
Graf 62 - Nasákavost dotvrzené pryskyřice o složení Fa:Ma 1:1



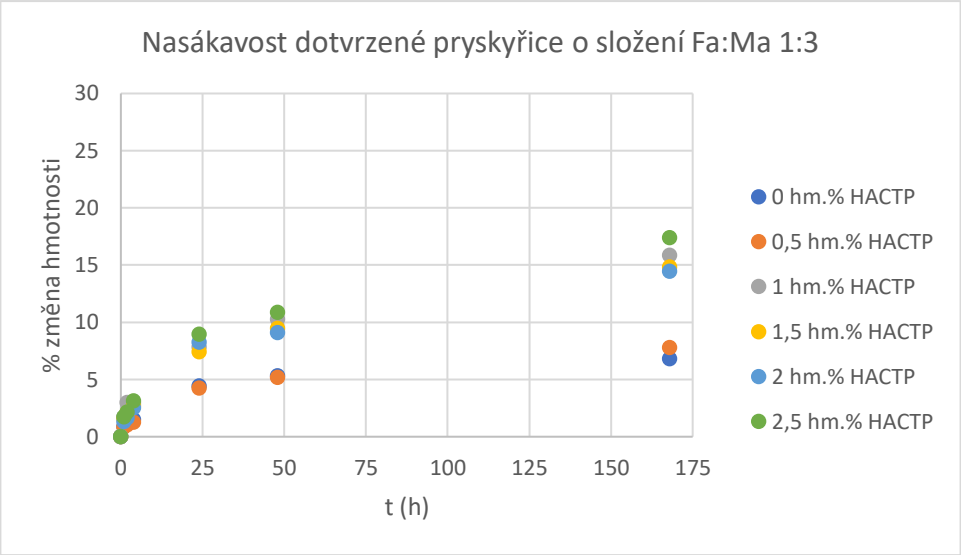
Graf 63 - Nasákavost nedotvrzené pryskyřice o složení Fa:Ma 1:2



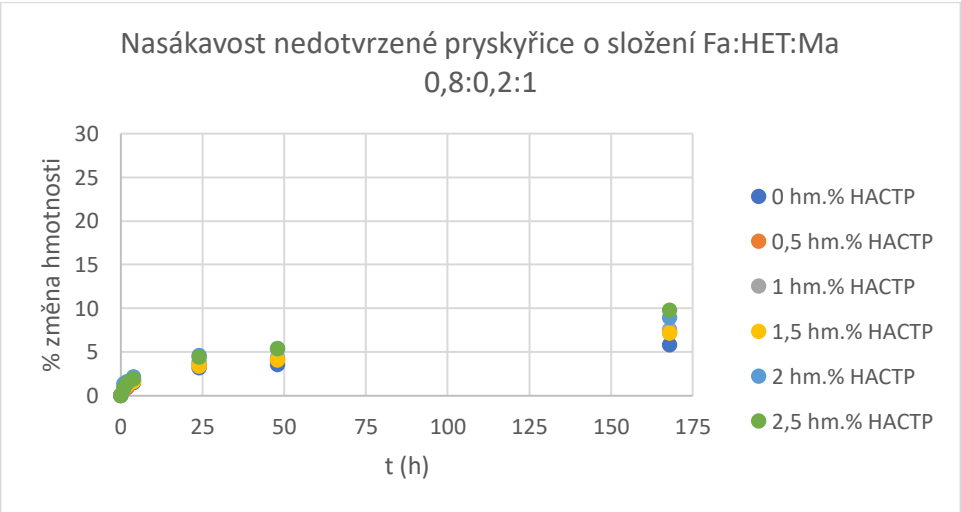
Graf 64 - Nasákavost dotvrzené pryskyřice o složení Fa:Ma 1:2



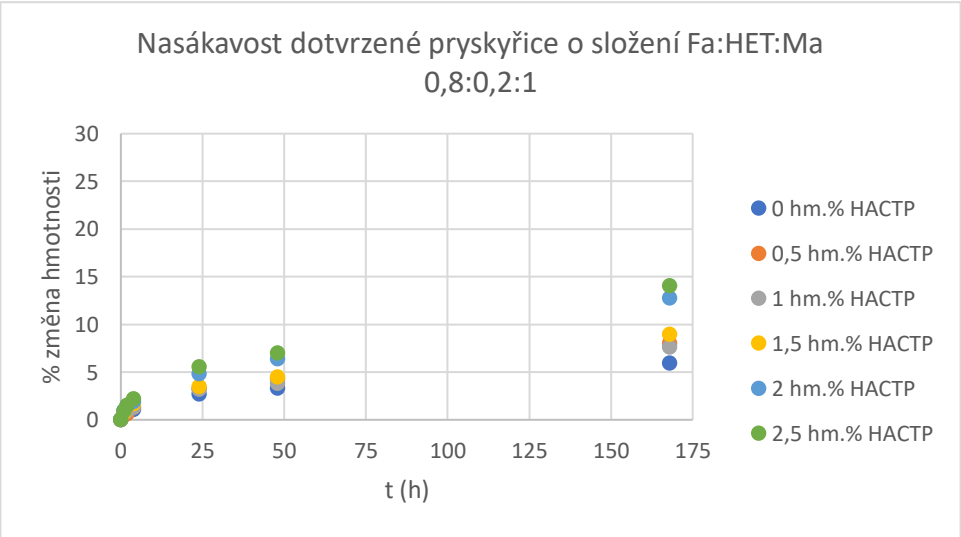
Graf 65 - Nasákavost nedotvrzené pryskyřice o složení Fa:Ma 1:3



Graf 66 - Nasákavost dotvrzené pryskyřice o složení Fa:Ma 1:3

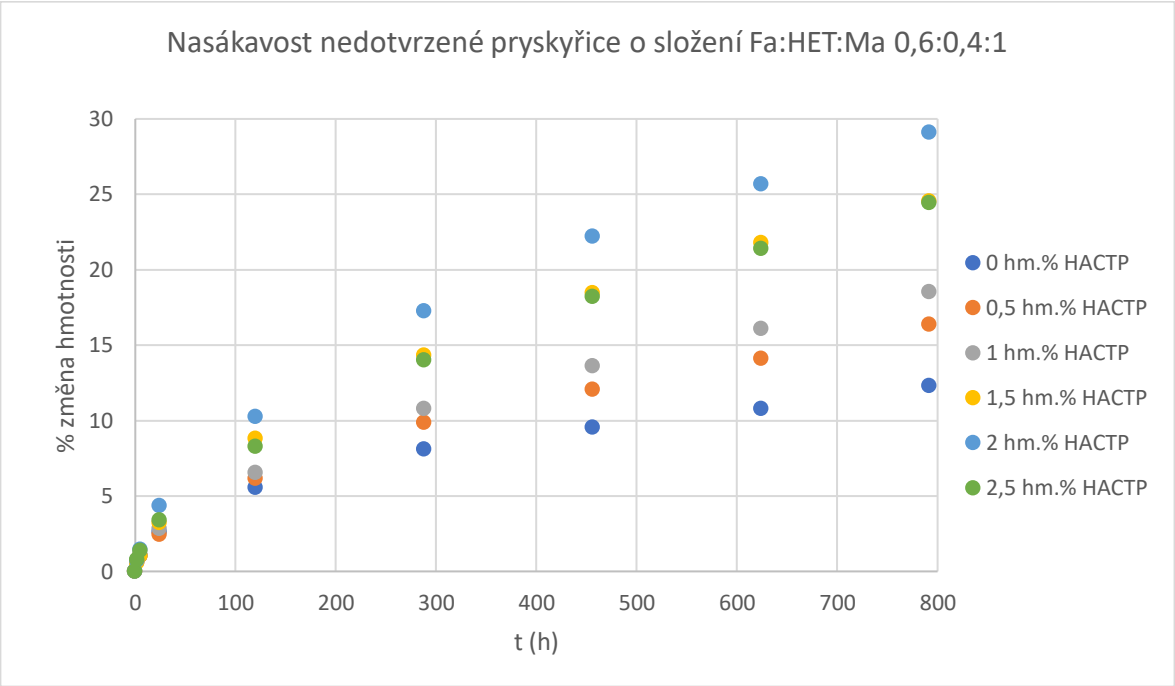


Graf 67 - Nasákavost nedotvrzené pryskyřice o složení Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1

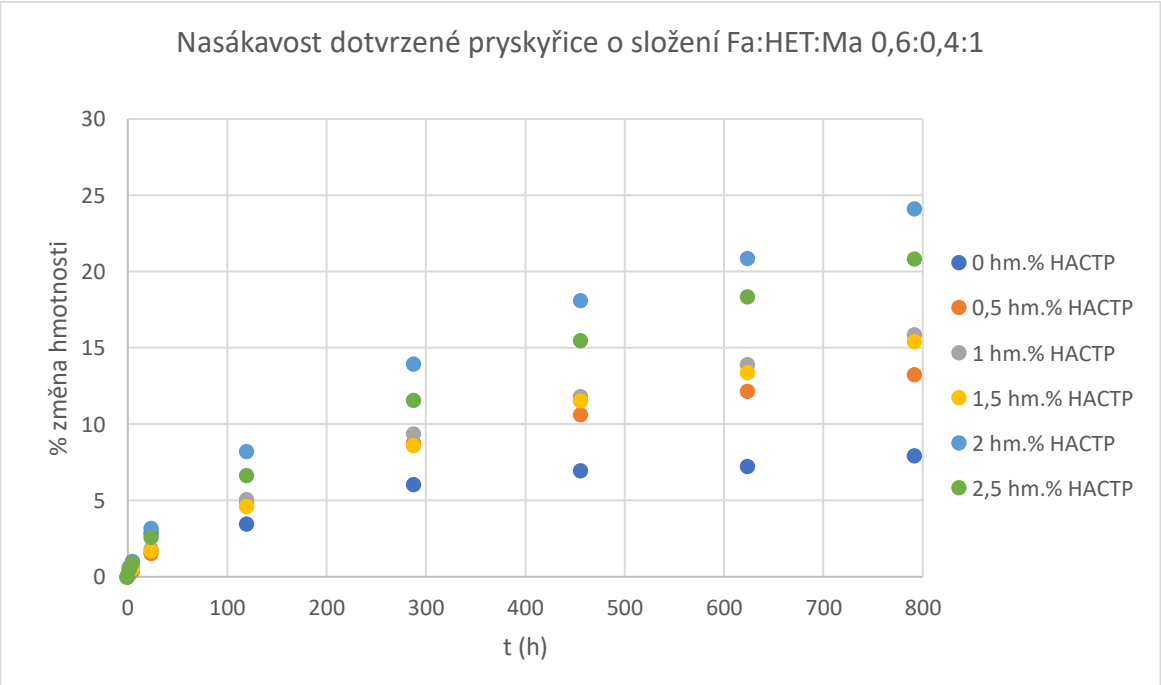


Graf 68 - Nasákavost dotvrzené pryskyřice o složení Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1

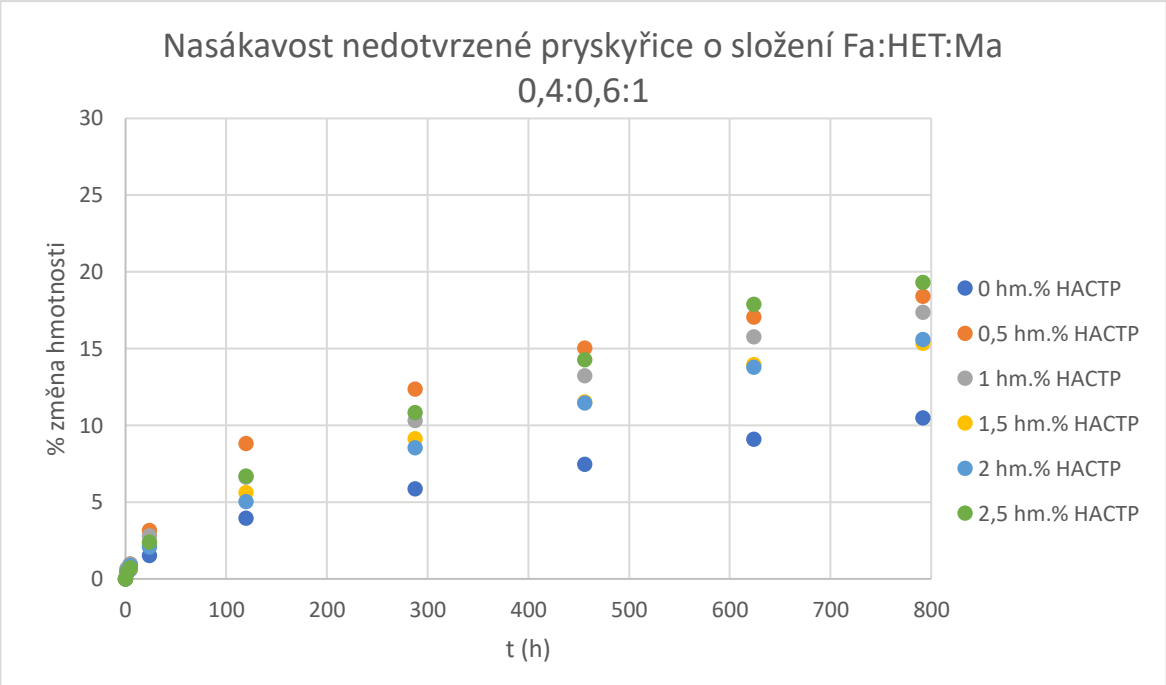
Následující systémy byly v destilované vodě ponechány delší dobu.



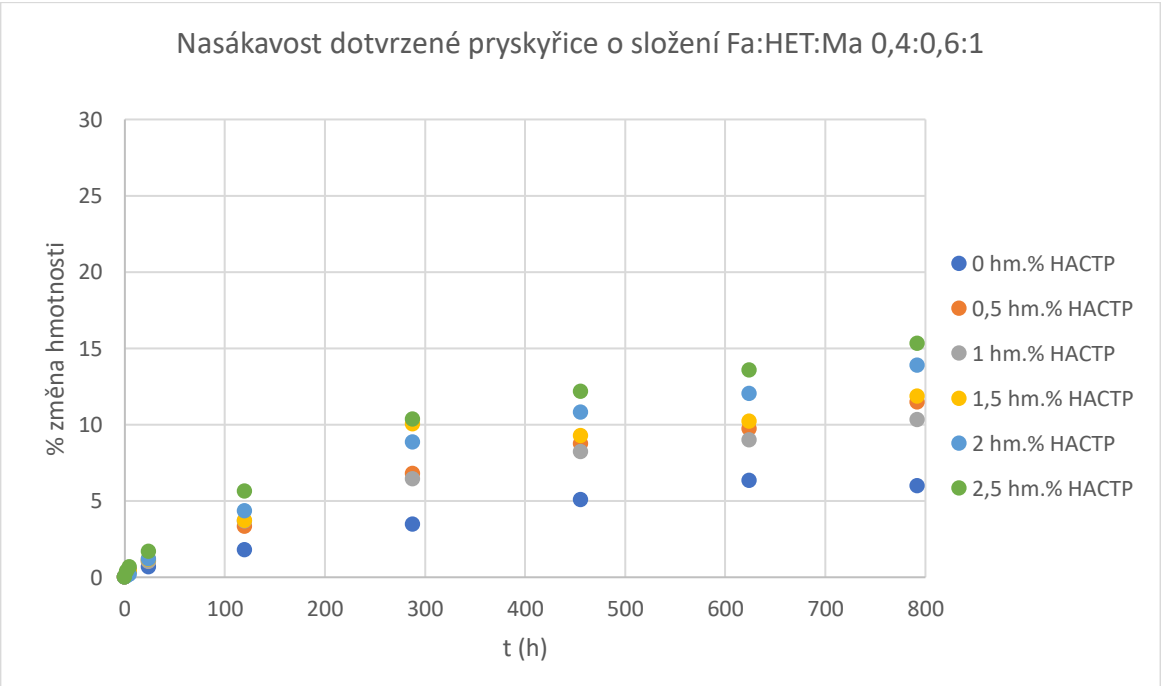
Graf 69 - Nasákavost nedotvrzené pryskyřice o složení Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1



Graf 70 - Nasákavost dotvrzené pryskyřice o složení Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1



Graf 71 - Nasákavost nedotvrzené pryskyřice o složení Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1



Graf 72 - Nasákavost dotvrzené pryskyřice o složení Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1

Kromě růstu hmotnosti bylo zpozorováno i zakalení až úplné zbělání původně čirých vzorků. Po asi týdnu začala destilovaná voda mírně zapáchat po styrenu a asi po dvou týdnech začaly za sebou vzorky zanechávat na vahách bílé čmouhy.

2.4.5 Mřížková zkouška

Mřížková zkouška, která charakterizuje adhezi filmu na povrch, byla provedena na filmech nanesených na sklo i široké plechy nožem se šesti čepelemi s mezerou 2 mm ve dvou směrech na sebe kolmých. Bylo sledováno, jestli se nátěr rozříznutím odloupne. Vzhled řezu byl pak vyhodnocen následující stupnicí:

Tabulka 10 - Mřížková metoda - Stupnice

Stupeň	Popis
0	Čistý řez
1	Hrany v místě řezu ostré. Film stále zcela přilná k povrchu
2	Hrany v místě řezu spíše ostré. Minimální odloupnutí filmu od povrchu
3	Hrany v místě řezu hrubé. Odloupnutí do 50% filmu od povrchu
4	Hrany v místě řezu velmi hrubé. Odloupnutí od povrchu nad 50%
5	Poškození na více jak 80% povrchu řezu

Tabulka 11 – Vyhodnocení mřížkovou metodou systému o složení Fa:Ma 1:1

1:1 Plechy	Nedot.	Dotvrz.	1:1 Skla	Nedot.	Dotvrz.
0 hm. % HACTP	5	5	0 hm. % HACTP	5	1
0,5 hm. % HACTP	5	5	0,5 hm. % HACTP	2	0
1 hm% HACTP	5	5	1 hm% HACTP	5	2
1,5 hm. % HACTP	5	5	1,5 hm. % HACTP	4	1
2 hm. % HACTP	5	5	2 hm. % HACTP	5	4
2,5 hm. % HACTP	5	5	2,5 hm. % HACTP	5	1

Tabulka 12 - Vyhodnocení mřížkovou metodou systému o složení Fa:Ma 1:2

1:2 Plechy	Nedot.	Dotvrz.	1:2 Skla	Nedot.	Dotvrz.
0 hm. % HACTP	5	5	0 hm. % HACTP	4	0
0,5 hm. % HACTP	5	5	0,5 hm. % HACTP	0	0
1 hm% HACTP	5	5	1 hm% HACTP	0	1
1,5 hm. % HACTP	4	5	1,5 hm. % HACTP	2	0
2 hm. % HACTP	3	5	2 hm. % HACTP	0	0
2,5 hm. % HACTP	3	5	2,5 hm. % HACTP	0	1

Tabulka 13 - Vyhodnocení mřížkovou metodou systému o složení Fa:Ma 1:3

1:3 Plechy	Nedot.	Dotvrz.	1:3 Skla	Nedot.	Dotvrz.
0 hm. % HACTP	5	5	0 hm. % HACTP	1	0
0,5 hm. % HACTP	5	5	0,5 hm. % HACTP	1	0
1 hm% HACTP	5	5	1 hm% HACTP	1	0
1,5 hm. % HACTP	4	5	1,5 hm. % HACTP	0	0
2 hm. % HACTP	1	5	2 hm. % HACTP	0	1
2,5 hm. % HACTP	1	5	2,5 hm. % HACTP	0	1

Tabulka 14 - Vyhodnocení mřížkovou metodou systému o složení Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1

0,2 Plechy	Nedot.	Dotvrz.	0,2 Skla	Nedot.	Dotvrz.
0 hm. % HACTP	5	5	0 hm. % HACTP	1	5
0,5 hm. % HACTP	5	5	0,5 hm. % HACTP	4	5
1 hm% HACTP	5	5	1 hm% HACTP	3	1
1,5 hm. % HACTP	5	5	1,5 hm. % HACTP	4	1
2 hm. % HACTP	5	5	2 hm. % HACTP	4	1
2,5 hm. % HACTP	4	5	2,5 hm. % HACTP	5	0

Tabulka 15 - Vyhodnocení mřížkovou metodou systému o složení Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1

0,4 Plechy	Nedot.	Dotvrz.	0,4 Skla	Nedot.	Dotvrz.
0 hm. % HACTP	5	5	0 hm. % HACTP	5	2
0,5 hm. % HACTP	5	5	0,5 hm. % HACTP	5	5
1 hm% HACTP	4	5	1 hm% HACTP	5	5
1,5 hm. % HACTP	4	5	1,5 hm. % HACTP	5	5
2 hm. % HACTP	4	5	2 hm. % HACTP	3	5
2,5 hm. % HACTP	4	5	2,5 hm. % HACTP	3	5

Tabulka 16 - Vyhodnocení mřížkovou metodou systému o složení Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1

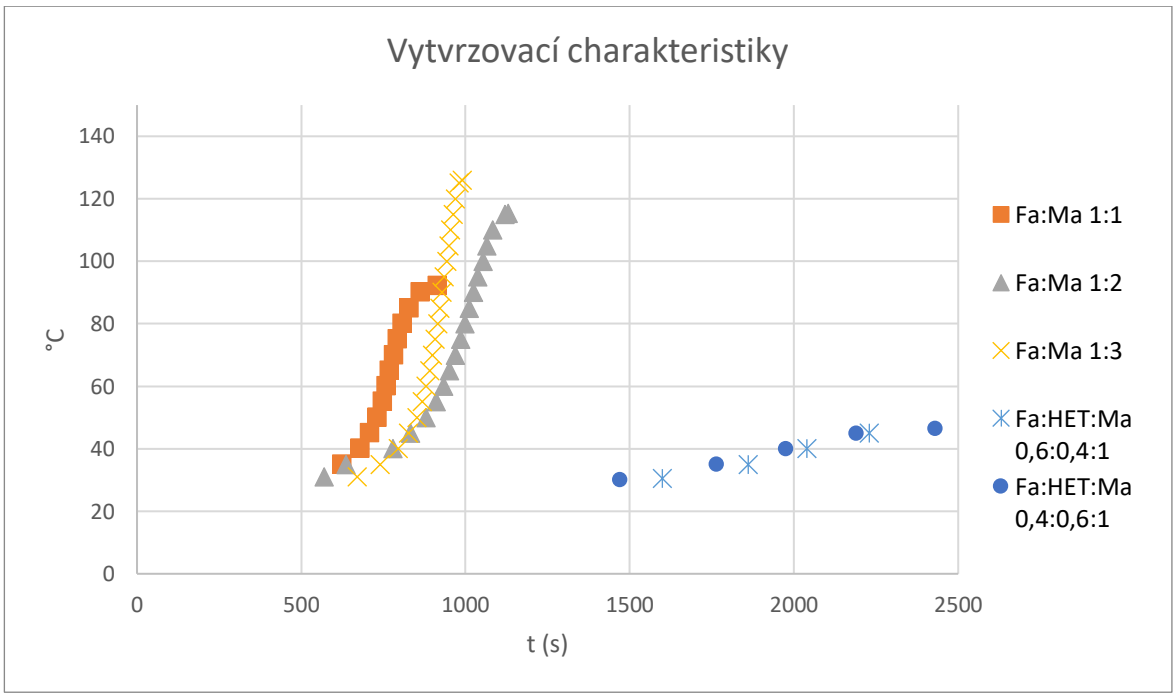
0,6 Plechy	Nedot.	Dotvrz.	0,6 Skla	Nedot.	Dotvrz.
0 hm. % HACTP	5	5	0 hm. % HACTP	4	4
0,5 hm. % HACTP	5	5	0,5 hm. % HACTP	3	5
1 hm% HACTP	5	5	1 hm% HACTP	5	4
1,5 hm. % HACTP	5	5	1,5 hm. % HACTP	5	5
2 hm. % HACTP	5	5	2 hm. % HACTP	5	5
2,5 hm. % HACTP	5	5	2,5 hm. % HACTP	5	5

Pozn.: Filmy 1:1, 1:2, 1:3 byly testovány měsíc po natření. Film 0,2 bylo možno z technických důvodů otestovat až po třech měsících a filmy.0,4 a 0,6 po dvou měsících.

2.4.6 Vytvrzovací charakteristika

Vytvrzovací charakteristika byla provedena u pryskyřic bez obsahu HACTP. Pryskyřice však obsahovala 0,05 hm.% urychlovače a byla vytvrzena 0,0847ml iniciátoru na 10g pryskyřice. Směs byla důkladně promíchána a byl do ní zasunut termočlánek, kterým byla směs promíchána každé dvě minuty. Sledoval se vývoj teploty v čase a jakmile začala teplota prudce růst z důvodu Trommsdorffova efektu, byla teplota zaznamenána.

V následujících grafech je znázorněn vývoj teploty v čase pro systémy pryskyřic:



Graf 73 - Vytvrzovací charakteristiky připravených pryskyřic

Z technických důvodů nebylo možné proměřit systém se složením Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1.

2.4.7 Pád závaží

Tenké plechové desky byly podrobeny testování pádem závaží. Závaží o hmotnosti 1kg bylo volným pádem spouštěno na desku s nátěrem z různých výšek. Polyesterový film praskl pokaždé i při pádu z 10-ti centimetrů a praskliny měly tvar soustředných kruhů. Film ovšem ne vždy ztratil adhezi k povrchu plechu a k úplnému odloupnutí došlo také při pádu z výšek někdy rozdílných od výšek způsobujících ztrátu adheze.

Závaží bylo spouštěno z výšek 10cm 25cm 50cm 75cm a 100cm. V následujících tabulkách je zaznamenána hodnota v cm, při které již došlo ke ztrátě adheze resp. úplnému odloupnutí. Hodnota >100 značí, že film nepraskl ani při pádu závaží ze 100cm.

Tabulka 17 – Výsledky metody pádu závaží pro systém o složení Fa:Ma 1:1

Fa:Ma 1:1	Ztráta adheze	Odloupnutí	Ztráta adheze	Odloupnutí
	Nedotvrzené		Dotvrzené	
0 hm. % HACTP	10	25	10	25
0,5 hm. % HACTP	10	25	10	25
1 hm% HACTP	10	25	10	25
1,5 hm. % HACTP	10	25	10	75
2 hm. % HACTP	25	50	25	75
2,5 hm. % HACTP	25	75	50	75

Tabulka 18 - Výsledky metody pádu závaží pro systém o složení Fa:Ma 1:2

Fa:Ma 1:2	Ztráta adheze	Odloupnutí	Ztráta adheze	Odloupnutí
	Nedotvrzené		Dotvrzené	
0 hm. % HACTP	10	25	10	25
0,5 hm. % HACTP	10	50	10	25
1 hm% HACTP	10	50	10	25
1,5 hm. % HACTP	25	75	10	25
2 hm. % HACTP	100	100	10	50
2,5 hm. % HACTP	100	100	10	50

Tabulka 19 - Výsledky metody pádu závaží pro systém o složení Fa:Ma 1:3

Fa:Ma 1:3	Ztráta adheze	Odloupnutí	Ztráta adheze	Odloupnutí
	Nedotvrzené		Dotvrzené	
0 hm. % HACTP	25	50	25	50
0,5 hm. % HACTP	25	50	25	50
1 hm% HACTP	25	75	25	50
1,5 hm. % HACTP	25	100	25	50
2 hm. % HACTP	25	> 100	25	75
2,5 hm. % HACTP	25	100	25	75

Tabulka 20 - Výsledky metody pádu závaží pro systém o složení Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1

Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1	Ztráta adheze	Odloupnutí	Ztráta adheze	Odloupnutí
	Nedotvrzené		Dotvrzené	
0 hm. % HACTP	10	50	25	25
0,5 hm. % HACTP	10	50	25	50
1 hm% HACTP	25	50	25	50
1,5 hm. % HACTP	75	75	25	50
2 hm. % HACTP	75	75	50	50
2,5 hm. % HACTP	75	75	75	75

Tabulka 21 - Výsledky metody pádu závaží pro systém o složení Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1

Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1	Ztráta adheze	Odloupnutí	Ztráta adheze	Odloupnutí
	Nedotvrzené		Dotvrzené	
0 hm. % HACTP	25	25	25	25
0,5 hm. % HACTP	50	50	25	25
1 hm% HACTP	50	50	25	50
1,5 hm. % HACTP	50	75	25	50
2 hm. % HACTP	75	75	25	50
2,5 hm. % HACTP	75	100	25	50

Tabulka 22 - Výsledky metody pádu závaží pro systém o složení Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1

Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1	Ztráta adheze	Odloupnutí	Ztráta adheze	Odloupnutí
	Nedotvrzené		Dotvrzené	
0 hm. % HACTP	25	25	25	25
0,5 hm. % HACTP	50	50	25	25
1 hm% HACTP	50	50	25	50
1,5 hm. % HACTP	50	75	25	50
2 hm. % HACTP	75	75	25	50
2,5 hm. % HACTP	75	100	25	50

Pozn.: Filmy 1:1, 1:2, 1:3 byly testovány měsíc po natření. Film 0,2 bylo možno z technických důvodů otestovat až po třech měsících a filmy.0,4 a 0,6 po dvou měsících.

2.4.8 Hloubení

Zkouška hloubení byla provedena na širokých plechových deskách. Při této zkoušce byla ocelová kulička vtlačována do plechové desky zdola, ze strany nenatřené polyesterem. Během vytlačování byl polyesterový film sledován a bylo zapsáno při jaké hloubce vtlačení došlo k prasknutí filmu, maximálně však do 9,5mm.

Výsledky testování jsou v následující tabulce v mm. Hodnota 9,5 značí, že film nepraskl ani při vtlačení do hloubky 9,5mm, hodnota 0 pak značí, že film začal praskat okamžitě od prvního kontaktu.

Tabulka 23 - Výsledky metody hloubení

Fa:Ma 1:1	Nedotvrzené	Dotvrzené	Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1	Nedotvrzené	Dotvrzené
0 hm. % HACTP	1,84	2,16	0 hm. % HACTP	0,92	0,36
0,5 hm. % HACTP	6,38	2,56	0,5 hm. % HACTP	1,56	0,24
1 hm% HACTP	7,86	5,03	1 hm% HACTP	0,7	0,18
1,5 hm. % HACTP	9,5	5,6	1,5 hm. % HACTP	0,59	0
2 hm. % HACTP	9,5	2,4*	2 hm. % HACTP	3,6	0
2,5 hm. % HACTP	9,5	9,5	2,5 hm. % HACTP	6,73	0
Fa:Ma 1:2	Nedotvrzené	Dotvrzené	Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1	Nedotvrzené	Dotvrzené
0 hm. % HACTP	3,41	2,52	0 hm. % HACTP	0	0
0,5 hm. % HACTP	3,48	4,96	0,5 hm. % HACTP	5	0
1 hm% HACTP	2,84	7,23	1 hm% HACTP	5	0
1,5 hm. % HACTP	3,1	7,16	1,5 hm. % HACTP	9,5	0
2 hm. % HACTP	4,35	7,71	2 hm. % HACTP	9,5	0
2,5 hm. % HACTP	5	7,66	2,5 hm. % HACTP	9,5	0
Fa:Ma 1:3	Nedotvrzené	Dotvrzené	Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1	Nedotvrzené	Dotvrzené
0 hm. % HACTP	5,56	3,44	0 hm. % HACTP	0	0
0,5 hm. % HACTP	6,77	5,32	0,5 hm. % HACTP	0,1	0
1 hm% HACTP	7,71	2,17	1 hm% HACTP	9,5	0
1,5 hm. % HACTP	7,83	5,78	1,5 hm. % HACTP	9,5	0
2 hm. % HACTP	8,49	5,59	2 hm. % HACTP	9,5	0
2,5 hm. % HACTP	9,5	5,59	2,5 hm. % HACTP	9,5	0

*Silnější vrstva

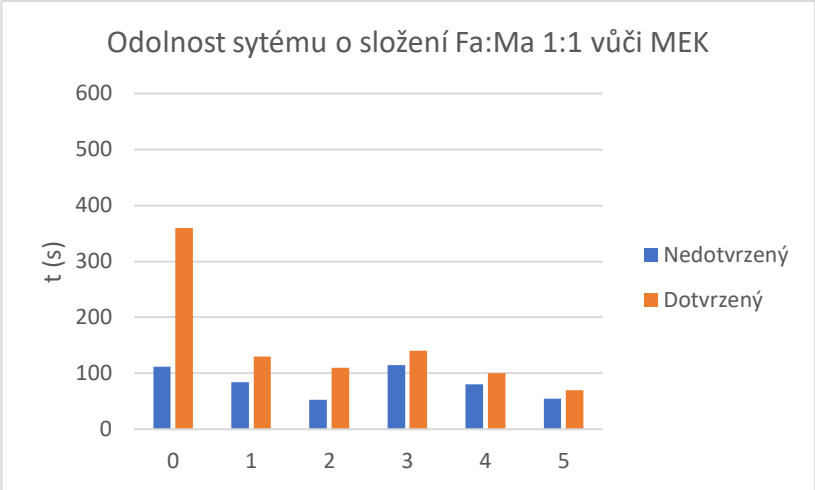
Pozn.: Filmy 1:1, 1:2, 1:3 byly testovány měsíc po natření. Film 0,2 bylo možno z technických důvodů otestovat až po třech měsících a filmy.0,4 a 0,6 po dvou měsících.

2.4.9 Odolnost vůči MEK

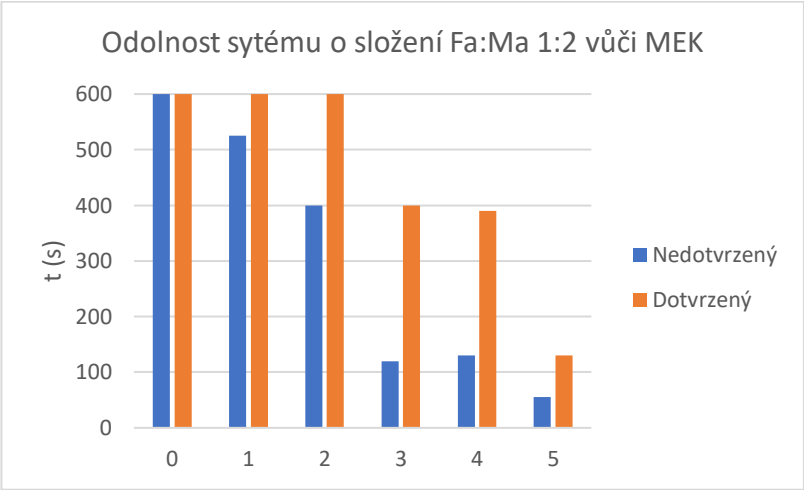
Metoda odolnosti Methylethylketonu byla provedena na filmech na skleněných deskách. Provedení spočívalo v namočení vaty na skleněné tyčince v MEK a ručním přejíždění takto namočenou vatou přes délku filmu tam a zpět s frekvencí asi jednou za dvě sekundy. Od prvního doteku byly spuštěny stopky. Stopky byly zastaveny a čas zaznamenán při odlepení filmu od skla, maximálně však 10 minut.

V následujících grafech jsou výsledky měření. Osa *x* odkazuje na koncentrace HACTP:

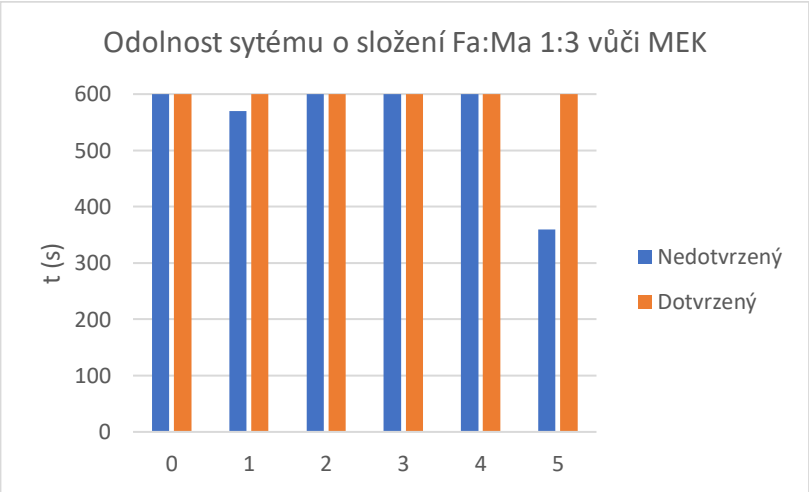
0) – 0 hm.% HACTP; 1) – 0,5 hm.% HACTP; 2) – 1 hm.% HACTP; 3) – 1,5 hm.% HACTP; 4) – 2 hm.% HACTP; 5) – 2,5 hm.% HACTP



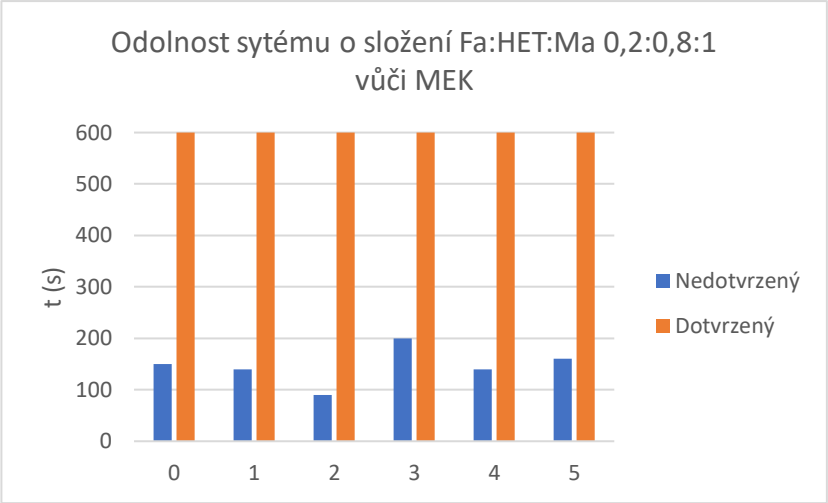
Graf 74 – Odolnost sytému o složení Fa:Ma 1:1 vůči MEK



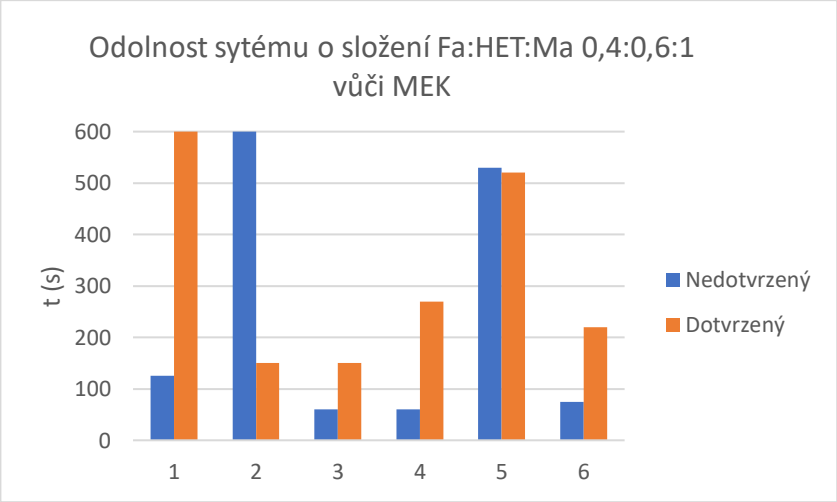
Graf 75 - Odolnost sytému o složení Fa:Ma 1:2 vůči MEK



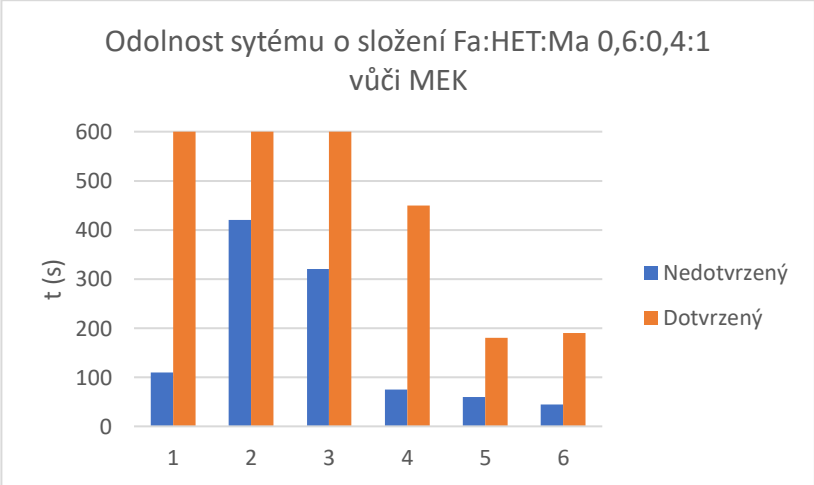
Graf 76 - Odolnost sytému o složení Fa:Ma 1:3 vůči MEK



Graf 77 - Odolnost sytému o složení Fa:HET:Ma 0,2:0,8:1 vůči MEK



Graf 78 - Odolnost sytému o složení Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1 vůči MEK



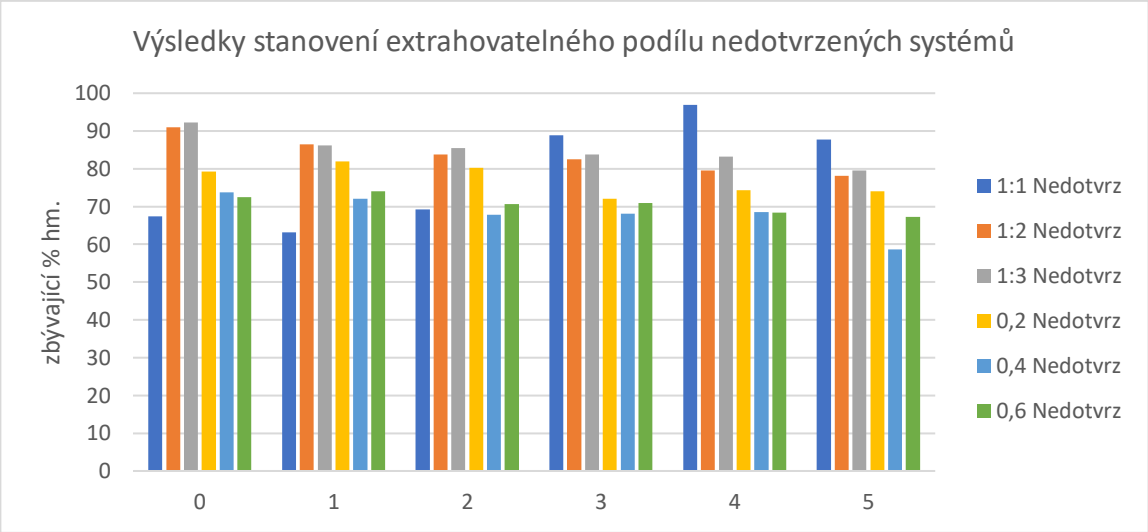
Graf 79 - Odolnost sytému o složení Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1 vůči MEK

2.4.10 Extrahovatelný podíl

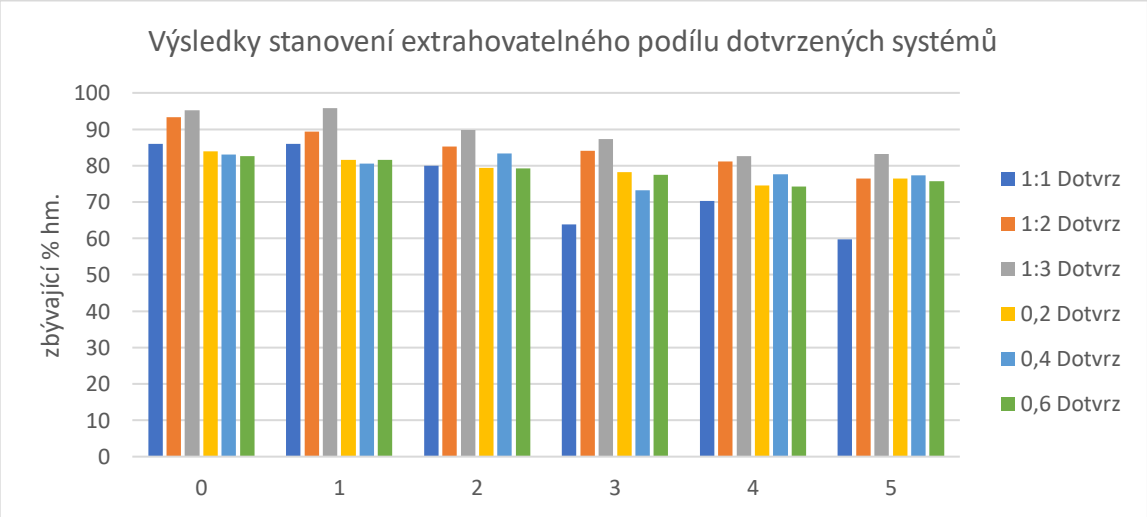
Pro metodu stanovení extrahovatelného podílu byly využity tenké odlité vzorky. Vzorky byly vpraveny do předsušených celulózových patron a umístěny do Soxhletových extraktorů. Zde byly extrahovány tetrahydrofuranem po dobu jednoho dnu. Po ukončení extrakce byly patrony se vzorkem vyjmuty a umístěny do sušárny na 90°C po dobu jednoho týdnu. Po vysušení byly patrony okamžitě zváženy a z úbytku hmotnosti bylo určeno kolik hmotnosti se vyextrahovalo/zůstalo nevyextrahováno.

V následujících grafech jsou výsledky měření. Osa *x* odkazuje na koncentrace HACTP: 0) – 0 hm.% HACTP; 1) – 0,5 hm.% HACTP; 2) – 1 hm.% HACTP; 3) – 1,5 hm.% HACTP; 4) – 2 hm.% HACTP; 5) – 2,5 hm.% HACTP

Na ose *y* je zbývající hmotnost vzorku po extrakci v %.



Graf 80 – Výsledky stanovení extrahovatelného podílu nedotvrzených systémů



Graf 81 – Výsledky stanovení extrahovatelného podílu dotvrzených systémů

2.4.11 Limitní Kyslíkové Číslo

Limitní kyslíkové číslo (LKČ) je hodnota, která udává koncentraci kyslíku v atmosféře, při jaké daný materiál ještě hoří, respektive začíná hořet tak, že není materiál samozhášivý a mohl by tak teoreticky hořet do nekonečna.

Metoda stanovení LKČ byly provedena u vzorků ze systémů pryskyřic 1:1, 0,2, 0,4 a 0,6 (Tabulka 1 – Složení systémů polyesterových pryskyřic) s koncentrací HACTP 0 a 1,5 hm%.

Vzorky byly zapáleny v proudu směsi kyslíku s dusíkem při složení odpovídajícímu vybrané hodnotě LKČ. Jestliže při ní vzorek hořel méně jak 3 minuty, byla hodnota LKČ nastavena na vyšší. Pokud vzorek hořel déle než 3 minuty, byla hodnota LKČ nastavena na nižší. Takto se pokračovalo, dokud se nenalezla hodnota LKČ s přesností na 0,5 % zastoupení kyslíku.

V následujícím grafu jsou naměřené intervaly hodnot LKČ pro vybrané vzorky. < > znázorňuje interval naměřeného LKČ.

		<	>
Fa:Ma 1:1	0 hm. % HACTP	19,5%	20,0%
	1,5 hm. % HACTP	19,0%	19,5%
Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1	0 hm. % HACTP	21,5%	22,0%
	1,5 hm. % HACTP	21,0%	21,5%
Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1	0 hm. % HACTP	20,5%	21,0%
	1,5 hm. % HACTP	21,5%	22,0%
Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1	0 hm. % HACTP	21,5%	22,0%
	1,5 hm. % HACTP	22,5%	23,0%

Graf 82 – Naměřené hodnoty LKČ

2.4.12 Konický Kalorimetr

Konický kalorimetr je zařízení schopné charakterizovat mnohé vlastnosti materiálu z hlediska působení vysoké teploty a plamene.

Ze vzorků lze zjistit: (15)

- Rychlost uvolňování tepla (HRR)

- výhřevnost (EHC)

- maximální hodnota středního uvolněného tepla (MARHE)

- spotřeba kyslíku (TOC)

Vzorky z vybraných systémů pryskyřic s koncentrací HACTP 0 a 1,5 hm% byly odeslány na akademii věd v Bratislavě na proměření právě touto metodou.

Tabulka 24 – Data naměřená konickým kalorimetrem

Sytém	Obsah HACTP	HRR (kW/m2)	MARHE (kW/m2)	EHC (MJ/kg)	TOC (g)
Fa:Ma 1:1	0 hm. % HACTP	311,4	374,6	25,1	14,7
	1,5 hm. % HACTP	332,1	320,8	24,7	14,0
Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1	0 hm. % HACTP	235,1	287,2	22,3	13,1
	1,5 hm. % HACTP	259,1	255,5	18,8	10,9
Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1	0 hm. % HACTP	232,7	258,2	19,7	11,4
	1,5 hm. % HACTP	223,9	247,3	18,4	10,5
Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1	0 hm. % HACTP	148,1	220,1	18,0	10,1
	1,5 hm. % HACTP	41,6	35,0	3,5	1,9

3 DISKUZE VÝSLEDKŮ

3.1 Polymerační stupeň

Z měření vlastností syntetizovaných pryskyřic a z nich připravených vzorků byla získána škála informací, ze kterých lze dojít k některým spolehlivým závěrům.

Z měření čísla kyselosti byly získány stupně konverze (Rovnice 2 - Konverze podle č.k.), ze kterých byly vypočteny finální střední početní polymerační stupně (Rovnice 4 - Polymerační stupeň zjednoduš.).:

Tabulka 25 - Polymerační stupně připravených pryskyřic

Systém	Konverze	Pn
Fa:Ma 1:1	0,85	6,55
Fa:Ma 1:2	0,87	7,94
Fa:Ma 1:3	0,89	8,70
Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1	0,85	6,86
Fa:HET:Ma 0,6:0,4:1	0,83	5,93
Fa:HET:Ma 0,4:0,6:1	0,82	5,41

Polymerační stupně v rozmezí 5-9 byly získány polymerací do čísel kyselosti 40-50. Jelikož systémy obsahovaly alespoň jeden nenasycený monomer (Ma) vůči třem nasyceným (Fa/HET, Pg) existuje vysoká pravděpodobnost, že většina polyesterových řetězců obsahuje alespoň jednu dvojnou vazbu, přes kterou by se mohly zabudovat do sítě během vytvrzení.

Reálné polymery jsou však polydsiperzní a některé řetězce jsou tedy kratší a některé delší. Kratší řetězce už mají zvýšenou pravděpodobnost toho, že neobsahují dvojnou vazbu, nebo že obsahují méně reaktivní maleinátovou skupinu, která nezizomerovala na fumarátovou. Takovéto řetězce lze tedy z vytvrzeného systému vyextrahovat. Na druhou stranu by vyšší polymerační stupeň dosažený nižším číslem kyselosti by měl za následek vyšší viskozitu pryskyřice, což by vedlo k horší zpracovatelnosti, nebo nutnosti vyššího obsahu styrenu.

Syntéza probíhala podle očekávání nejdříve rychle, a postupem času se rychlost reakce snižovala. Příčinou bylo menší množství reaktivních skupin. V jednom případě se reakce zastavila před dosažením čísla kyselosti 50 (Graf 7 - Vývoj č.k. v čase – mol. poměr Fa:HET:Ma 0,8:0,2:1.). Po přidání malého množství propylenglykolu se ovšem znovu rozběhla. Důvodem bylo tedy s nejvyšší pravděpodobností průběžné odpařování diolu.

3.2 Tvrdost

Výsledky měření tvrdosti, které proběhlo u nedotvrzených systémů, dosahovaly očekávaných hodnot. A to, že rychlost růstu tvrdosti byla nejvyšší z počátku. Natřené filmy však dále tvrdly po dobu asi čtyř měsíců. V prvních dnech dnech docházelo k tvrdnutí především pokračující radikálovou reakcí. Radikály však po krátké době terminují a k tvrdnutí po několika dnech nejspíše přispívalo odpařování nezreagovaného styrenu, který působil jako nízkomolekulární bobtnadlo a změkčoval tak systém.

U pryskyřic dotvrzených teplotním režimem 40-60-80 °C (každá teplota jednu hodinu) však došlo k dosažení vysoké tvrdosti z počátku. Tvrdost v následujících dnech pak vůbec nerostla. To je způsobeno:

- Zrychlením a usnadněním vytvrzovací reakce krátce po iniciaci, a tak mělo více styrenu šanci se zakomponovat do sítě, dokud systém ještě obsahoval volné radikály
- Odpařením nezreagovaného styrenu zvýšenou teplotou rovnou ze začátku (filmy po vytažení ze sušárny zapáchaly styrenem)

Z počátku se tvrdost dotvrzených filmů neobsahujících HET a filmu obsahujícího nejmenší množství HET naopak snížila. Přesný důvod není znám, ale je možné, že se jednalo o vlhkost. Voda byla v sušárně z filmů odpařena a filmy tak v následujících dnech absorbovaly vzdušnou vlhkost.

Tvrdost jak u nedotvrzených, tak i dotvrzených systémů v následujících měsících kolísala. Jelikož bylo měření i uskladnění vzorků prováděno v klimatizované místnost, nemohlo se jednat o výkyvy teplot. Možným faktorem by mohla být právě atmosférická vlhkost, ovšem to s jistotou nelze říct.

Co se složení týče, množství maleinanhydridu mělo dopad na rozptyl tvrdostí s ohledem na obsah HACTP. Pryskyřice bez HACTP měla téměř stejnou tvrdost pro systémy 1:1, 1:2 i 1:3 (kolem 50% na počátku). Pryskyřice 1:1 s nejvyšším obsahem HACTP měla ovšem tvrdost na počátku kolem 30%, kdežto pryskyřice 1:2 kolem 20% a 1:3 až pod 20% (pro dotvrzené systémy).

Relativně vysoký dopad měl i obsah HET, který přímo úměrně, s ohledem na jeho množství, zvýšil tvrdost filmů, především těch dotvrzených, a to z cca 50% na počátku (systém 0,2) až na 85% (systém 0,6). To bylo způsobeno nejpravděpodobněji zvýšením polarity polymeru.

Nakonec obsah HACTP měl nejvyšší dopad na tvrdost filmů. V porovnání vůči pryskyřicím bez HACTP, měly pryskyřice s HACTP nižší tvrdost. I když se rozptyl tvrdostí po několika měsících v určitých případech mírně snížil, filmy obsahující HACTP byly vždy měkčí. Míra změkčení byla přímo úměrná množství HACTP vmíseného do systému. Snížení tvrdosti bylo dosaženo zhruba o 5% s každým navýšením obsahu HACTP o 0,5hm%.

Tento jev a zároveň fakt, že filmy s obsahem HACTP dosáhly bodu gelace výrazně později, by se dal vysvětlit možnou schopností HACTP inhibice vytvrzovací reakce.

3.3 Lesk

Jelikož byly filmy průsvitné a nebylo možné lesk měřit v naprosto temné místnosti, dosahují často hodnoty reflektance nad 100%. Nelze tedy na výsledky pohlížet jako na absolutní hodnoty. Lze je však využít pro porovnání.

Měření lesku obsahovalo množství artefaktů, a tak nelze s přesností určit vliv složení systému na lesk. S určitou jistotou lze však spatřit velice mírné zvýšení lesku se zvyšujícím se množstvím HACTP, což nejspíše souvisí i s tvrdostí.

Zároveň měly dotvrzené filmy často mírně nižší lesk, jelikož docházelo buďto k mírnému zakalení, nebo tvorbě miniaturních bublinek.

3.4 Nasákavost

Nasákavost systémů 1:1, 1:2, 1:3 a 0,2 byla měřena po jednom měsíci od připravení vzorků. Měření trvalo jeden týden. Systémy 0,4 a 0,6 mohly být z technických důvodů měřeny až po čtyřech měsících od přípravy vzorků. Tyto byly měřeny po celý měsíc.

U systémů měřených po měsíci můžeme vidět, že po jednom týdnu je nasákavost nedotvrzených vzorků nižší než u dotvrzených. Očekávali bychom, že nasákavost bude nižší u dotvrzených vzorků, vzhledem k vyšší kvalitě sítě. To je nejspíše způsobeno odpařením vlhkosti při dotvrzování. A zatímco dotvrzené vzorky 0,4 a 0,6 měly dostatek času vstřebat vzdušnou vlhkost, a tak se přiblížit, nebo i vyrovnat svou vlhkostí vzorkům nedotvrzeným, dotvrzené vzorky 1:1, 1:2, 1:3 a 0,2 byly na začátku měření ještě vysušené z dotvrzování.

Co se složení týče, se zvyšujícím se zastoupením HACTP se nasákavost velice zvyšovala. To může být způsobeno HACTP narušujícím polymeraci, nebo možnou nasákavostí HACTP, jakožto polární molekuly samotného. Nejvyšší rozdíl nasákavostí byl až cca 16% mezi vzorky bez HACTP a s HACTP.

Vysoký dopad na nasákavost mělo i zastoupení maleinanhydridu. Nedotvrzené systémy snižovaly nasákavost o cca 5% s každým navýšením obsahu maleinanhydridu (1:1, 1:2, 1:3). Dotvrzené systémy s vyšším obsahem maleinanhydridu měly však nasákavost sníženou nepatrně, a to u systému 1:3, kdežto 1:1 a 1:2 mají nasákavost podobnou.

Obsah HET v polyesteru nasákavost snížil, oproti pryskyřicím bez HET. Bohužel systém 0,2 nelze porovnat se systémy 0,4 a 0,6. Systém 0,6 má ovšem nižší nasákavost než systém 0,4, a to asi o 10% pro nedotvrzený systém po jednom měsíci ve vzorcích s HACTP. Dotvrzený systém má nižší nasákavost asi o 5%. Vzorky bez HACTP mají také sníženou nasákavost s vyšším obsahem HET, ovšem asi jen o 2,5%.

Ve většině testů měly řada 5 (2,5hm.% HACTP) nejvyšší nasákavost a řada 0 (0hm% HACTP) nejnižší nasákavost. V některých případech tomu tak nebylo. To je nejpravděpodobněji způsobeno rozdílnou tloušťkou a hrubostí povrchu vzorku, použitého pro charakterizaci nasákavosti.

3.5 Mřížková zkouška

Výsledky mřížkové zkoušky mluví jednoznačně. Adheze nenasycené polyesterové pryskyřice na plechu je velice špatná. V systémech obsahující HET bylo poškození povrchu téměř vždy blízko k, nebo nad 80% bez ohledu na obsah HACTP nebo jestli je systém dotvrzený, či ne.

Adheze systémů bez HET na plechu byla u všech dotvrzených vzorků také nad 80%. Co se týče nedotvrzených systému bez HET, pouze ty s vyšším obsahem HACTP a maleinanhydridu dosáhly nižšího poškození. Jediný systém, co opravdu obstál byl 1:3 s 2hm% a s 2,5hm% HACTP.

Adheze na sklu byla mnohem lepší. V systémech bez HET se adheze zlepšovala se zvyšujícím se množství maleinanhydridu. Adheze byla také lepší pro dotvrzené systémy. Jediný systém, který obdržel značné poškození byl nedotvrzený 1:1.

Filmy obsahující HET na skle měly horší vlastnosti, než ty bez HET. Pouze dotvrzený systém s nejnižším obsahem HET (0,2) a nejvyšším obsahem HACTP neobdržel poškození. Systémy 0,4 a 0,6 a/nebo systémy s nižším obsahem HACTP obdrželi poškození značné.

3.6 Vytvrzovací charakteristika

Systémy obsahující HET oproti systémům bez HET docílily gelace mnohem později. Zatímco systémy bez HET začaly gelovat po cca 10 minutách, systémy s HET začaly gelovat až po cca 25 minutách.

Doba gelace v systémech bez HET byla také mnohem kratší a bylo docíleno vyšších teplot. Vyšší množství maleinanhydridu vedlo k vyšší dosažené teplotě. Zatímco systémy s HET dosahovaly teplot kolem 50°C, systémy bez HET dosahovaly teplot 100-120°C

3.7 Pád závaží

Výsledky testování rázové houževnatosti pádem kyvadla nejsou zcela jednoznačné, jelikož obsahují řadu výkyvů. Obecně lze ale vypozorovat lepší houževnatost s vyšším obsahem HACTP. Obsah HET a maleinanhydridu pak rázovou houževnatost snižuje. Rovněž ji i snižuje dotvrzení.

3.8 Hloubení

Stejně jako u pádu závaží jsou výsledky nejednoznačné. Obecně lze ale říct, že vyšší množství HACTP film změkčuje, a dosahuje tak vyšší houževnatosti. Dotvrzené filmy mají vlastnosti horší než nedotvrzené.

Systémy s HET mají nedotvrzené kupodivu lepší vlastnosti při vyšších koncentracích HACTP než systémy bez HET. Dotvrzené ovšem praskají okamžitě při počátku hloubení.

3.9 Odolnost vůči MEK

Jelikož odolnost nezáleží pouze na složení, ale také tloušťce a kvalitě povrchu, obsahují výsledky řadu výkyvů. Obecně lze ale říct, že dotvrzené systémy mají odolnost vyšší. Obsah HACTP snižuje odolnost a množství maleinanhydridu výrazně zvyšuje odolnost. Vliv HET není jednoznačný.

3.10 Extrahovatelný podíl

Podíl maleinanhydridu měl pozitivní vliv na tvorbu gelu. Ze systémů 1:1 bylo až na výjimky vyextrahováno více solu, než se systémů 1:2. Ze systémů 1:3 bylo vyextrahováno nejméně extrahovatelného podílu, i když rozdíl mezi 1:2 a 1:3 nebyl tak značný jako mezi 1:1 a 1:2.

Vzorky s obsahem HET měli extrahovatelný podíl o něco nižší, než bez obsahu HET. Zatímco obsah solu systémů 0,4 a 0,6 byl podobný, jeví se, že systém 0,2 měl solu ještě méně. To se týče nedotvrzených systémů. V dotvrzených systémech neměl obsah HET na extrahovatelný podíl vysoký vliv.

Obsah HACTP měl pak vliv nepříznivý, tedy vyextrahovalo se více solu ze systémů s vyšším obsahem HACTP.

Co se dotvrzení týče, dotvrzené vzorky obsahovaly v průměru o něco méně extrahovatelného podílu než vzorky nedotvrzené.

3.11 Limitní kyslíkové číslo

Limitní kyslíkové číslo vytvrzené nenasycené polyesterové pryskyřice bez HACTP a HET bylo v rozmezí 19,5 – 20. Překvapivě táž pryskyřice s obsahem 1,5hm% HACTP měla LKČ v rozmezí 19 – 19,5. Nižší hodnota LKČ znamená, že materiál hoří i za nižší koncentrace kyslíku.

Stejný jev nastal u systému 0,2, kde se LKČ přídavkem HACTP snížilo z rozmezí 21,5 – 22 na 21 – 21,5.

To by mohlo být způsobeno tím, že samotné množství HACTP není dostačující pro výrazné snížení hořlavosti. HACTP však vykazuje známky inhibice vytvrzovací reakce. Je tedy možné, že systém s HACTP obsahuje více nezreagovaného styrenu. Ten jakožto těkavá organická látka napomáhá hoření. Tento jev ovšem nenastal u systémů 0,4 a 0,6.

Systém 0,4 bez HACTP měl LKČ 20,5 – 21, což je nižší, než u systému 0,2. Důvod tohoto jevu není jasný. Možná se jednalo o možnou nehomogenitu vzorku, nebo jeho odlišné rozměry. Obsah 1,5hm% HACTP nyní LKČ zvýšil na 21,5 – 22.

Systém 0,6 se již choval podle předpokladu, a to bez HACTP měl LKČ v rozmezí 21,5 – 22 a s 1,5hm% HACTP dokonce 22,5 – 23.

3.12 Konický kalorimetr

Data z konického kalorimetru prokazují obecně snížené hodnoty HRR, MARHE, TOC i EHC v závislosti na obsahu látek snižujících hořlavost s tím, že obsah HET měl vyšší dopad. To je ovšem předpokladatelné, jelikož je ho v systémech polyesterových pryskyřic více než HACTP.

Rozdíl mezi pryskyřicemi s HACTP a bez HACTP byl minimální, ale rozdíl mezi pryskyřicemi s různým obsahem HET byl znatelný. Mezi pryskyřicí bez jakýchkoliv retardérů hoření a pryskyřicí s nejvyšším obsahem retardérů byl rozdíl až téměř o celý řád ve všech měřených hledscích.

ZÁVĚR

Z provedených testů připravených vzorků vyplývá, že pryskyřice dosahovaly vyšších hodnot LKČ, a nižších hodnot HRR, MARHE, TOC i EHC s vyšším obsahem HET. HET také urychloval syntézu pryskyřice, jelikož nahrazoval méně reaktivní ftalanhydrid. Na druhou stranu činil HET vytvrzené filmy, ač tvrdší, tak mnohem křehčí. HET také výrazně zpomaloval vytvrzovací reakci. Bodu gelace bylo dosaženo mnohem později, gelace trvala déle a bylo dosaženo nižší teploty.

HACTP neměl výrazný vliv na LKČ, HRR, MARHE, TOC ani EHC. V některých případech došlo ke zvýšení LKČ a v některých ke snížení. Pouze v systému s obsahem 0,6 HET snížil obsah HACTP hodnoty HRR, MARHE, TOC i EHC výraznějším způsobem. HACTP však působil výrazným změkčujícím účinkem na vytvrzené pryskyřice. HACTP také způsobil vyšší obsah solu ve vytvrzené pryskyřici a vytvrzení trvalo déle než u systémů bez HACTP.

BIBLIOGRAFIE

1. **[Online] https://www.sigmaaldrich.com.**

2. Feuer, S. S., a další. Industrial & Engineering Chemistry. *Maleic-Fumaric Isomerization in Unsaturated Polyesters.* 1954. Sv. 46, 8. DOI: 10.1021/ie50536a038.

3. S. S. Feuer, T. E. Bockstahler, C. A. Brown, and I. Rosenthal. *Maleic-Fumaric Isomerization in Unsaturated Polyesters.* 1954. DOI: 10.1021/ie50536a038.

4. Vijayakumar, C.T. a Fink, J.K. *Investigations on the mechanism of flame retardancy in HET acid containing unsaturated polyester resins.* [J. Appl. Polym. Sci., 27: 1629-1641] 1982. https://doi.org/10.1002/app.1982.070270520.

5. Vancsó-Szmercsányi, I., Maros-Gréger, K. a Makay-Bödi, E. Investigation of maleate-fumarate isomerization during esterification with various glycols. *Jornal of Polymer Science.* 1961, Sv. 53, 158.

6. Chandru, Kuhan, a další. Prebiotic oligomerization and self-assembly of structurally diverse xenobiological monomers. *Scientific Reports.* 2020, Sv. 10.

7. Mleziva, Josef a Kolektiv. *POLYESTERY Jejich výroba a zpracování.* Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1978.

8. *Global Market Insights.* [Online] [Citace: 11. červenec 2021.] https://www.gminsights.com/industry-analysis/unsaturated-polyester-resin-upr-market-report.

9. Richard E. Lyon, Marc L. Janssens. *Polymer Flammability.* [The Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 4th Edition] 2015. https://doi.org/10.1002/0471440264.pst135.pub2.

10. Zhang, H. *Federal Aviation Administration.* [Online] 2004. [Citace: 7. červen 2021.] https://www.fire.tc.faa.gov/pdf/04-11.pdf.

11. Nihon Seiko Co. LTD. [Online] [Citace: 6. 7 2021.] https://www.nihonseiko.co.jp/en/products/technical/flame-retardant/.

12. van der Veen, Ike a de Boer, Jacob. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemoshpere.* 10, 2012, Sv. 88.

13. Kuan, Jenn-Fong a Lin, King-Fu. Synthesis of hexa-allylamino-cyclotriphosphazene as a reactive fire retardant for unsaturated polyesters. *Applied Polymer Science.* 2, 2003, Sv. 91.

14. Zárybnická, Lucie. Dizertační Práce. *Polymerní Fosfazeny.* 2017.

15. Rückerová, A., a další. Síťování vodou ředitelných nátěrů za použití retardéru hoření. *Chemické Listy.* 2018, Sv. 7, 112.