

Vytvrzovací systémy epoxidových pryskyřic

Curing systems of epoxy resins

Miroslav Holík

Bakalářská práce
2005

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická



Vložit oficiální zadání diplomové/bakalářské práce

Rád bych na tomto místě poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Janu Hrbáčkovi za odborné vedení, cenné rady a podnětné připomínky, které mi poskytoval při zadání a vypracování bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat všem, kteří mě podporují při studiu.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího bakalářské práce a ředitele ústavu. V případě publikace budu uveden jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně, 03. 06. 2005

.....

jméno diplomanta

Abstrakt

Bakalářská práce je zaměřena na přípravu epoxidových pryskyřic a následné vytvrzování. Vytvrzování je děleno dle jednotlivých nejčastěji používaných vytvrzovacích principů. V další části jsou uvedeny jednotlivé nejčastěji používané vytvrzovací systémy v odborné literatuře.

abstrakt ve světovém jazyce

Bachelor thesis is observed on prepearing epoxy resins and theirs curing. Curing is devided by the most usage curing principles. In the next part the most usage curing systems in science journal are introduced.

OBSAH

ÚVOD.....	6
1 ZÁKLADNÍ POJMY O EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘICÍCH	7
1.1 VÝROBA EP	7
1.1.1 Monomery	7
1.1.2 Reakce bisfenolu A s epichlorhydrinem.....	8
1.2 VLIV POMĚRU VÝCHOZÍCH SLOŽEK NA MOLEKULOVOU HMOTNOST EP	9
1.2.1 Příprava nízkomolekulární EP.....	10
1.2.2 Příprava středně molekulární EP	11
1.2.3 Příprava výše molekulární EP	11
2 VYTVRZOVÁNÍ EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC.....	12
2.1 VYTVRZOVÁNÍ POLYAMINY	12
2.1.1 Vytvrzování aminy	12
2.1.2 Vytvrzování polyaminoamidy	14
2.1.3 Vytvrzování předkondenzáty.....	15
2.2 VYTVRZOVÁNÍ POLYTHIOLY	16
2.3 VYTVRZOVÁNÍ ANHYDRIDY	17
2.4 VYTVRZOVÁNÍ POLYMERACÍ	20
2.5 ŘEDIDLA.....	21
2.5.1 Reaktivní ředidla	22
2.5.2 Nereaktivní ředidla	24
2.6 VLASTNOSTI VYTVRZENÝCH EP	25
2.6.1 Mechanické vlastnosti	25
2.6.2 Tepelné a elektroizolační vlastnosti	26
2.6.3 Chemická odolnost	26
2.7 NEJPOUŽÍVANĚJŠÍ SYSTÉMY EP	27
ZÁVĚR.....	30
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	31
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	32
SEZNAM TABULEK	34
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	35

ÚVOD

Již od počátku vývoje lidstva se snaží lidé, aby jejich výrobky a různé nástroje byly čím dál více lepší a lepší.

V dobách hluboko před našim letopočtem se snažili předchůdci lidí neustále vylepšovat své tehdejší nástroje a lovné zbraně. Zprvu vypadaly velmi primitivně a neškodně. Jenže měli snahu tyto zbraně upravovat. A cestou pokusů a omylů se z těch primitivních a neškodných předmětů staly docela účinné zbraně a nástroje, které se ještě dalším vývojem postupně měnily ve stále dokonalejší. Při tomto vývoji se začaly objevovat také různé pomůcky a poté primitivní a časem i dokonalé stroje sloužící k jejich výrobě a úpravě. V tomto průběhu inovací a zdokonalování se také začaly objevovat různá schémata a postupy práce i přípravy.

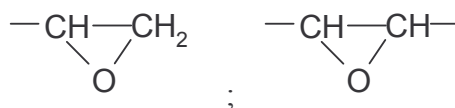
My v těchto postupech pokračujeme dále, jen se snažíme objasnit i ty nejmenší detaily a chceme předcházet i někdy zbytečným chybám. Proto také lidé vytváří různé studie, jejichž úkolem je objasnění různých problémů a nebo jejich smysl může být ve zjednodušení a zpřehlednění některých věcí a systémů.

Smyslem této bakalářské práce je mimo jiné objasnění vytvrzování a také zjednodušený přehled možností vytvrzování nejčastěji používaných epoxidových pryskyřic. Přičemž za nejčastěji používané pryskyřice jsou považovány pryskyřice na bázi bisfenolu A a epichlorhydrinu.

V této bakalářské práci jsem zvolil postup začínající od základních pojmů o epoxidových pryskyřicích a postupné seznamování s tématem. Konec tvoří samotný přehled nejčastěji vytvrzovaných systémů použité v odborné literatuře a stručné shrnutí.

1 ZÁKLADNÍ POJMY O EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘICÍCH

Pojmem epoxidové pryskyřice rozumíme sloučeniny, které obsahují v molekule více než jednu epoxidovou (oxiranovou) skupinu.



Obr. 1. Epoxidové skupiny

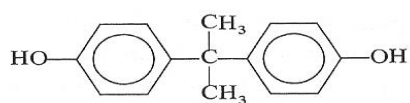
Tato skupina je velmi reaktivní a na její reaktivitě s velkým počtem látek, vedoucím k zesíťovaným makromolekulárním produktům, spočívají aplikace těchto pryskyřic. [1] Nejčastěji používané epoxidy jsou na bázi bisfenolu A (90 % produkce), či na bázi novolaků a nebo aromatických aminů. [7] Zde bude pojednáno o EP na bázi bisfenolu A.

1.1 Výroba EP

1.1.1 Monomery

Bisfenol A

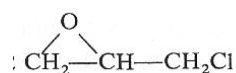
Bisfenol A se připravuje kondenzací fenolu a acetonu v přítomnosti kyselého katalyzátoru (kyseliny sírové nebo chlorovodíku). Reakce, která je exotermní, probíhá za zvýšené teploty a výsledný produkt se pak čistí krystalizací. [4]



Obr. 2. Bisfenol A

Epichlorhydrin

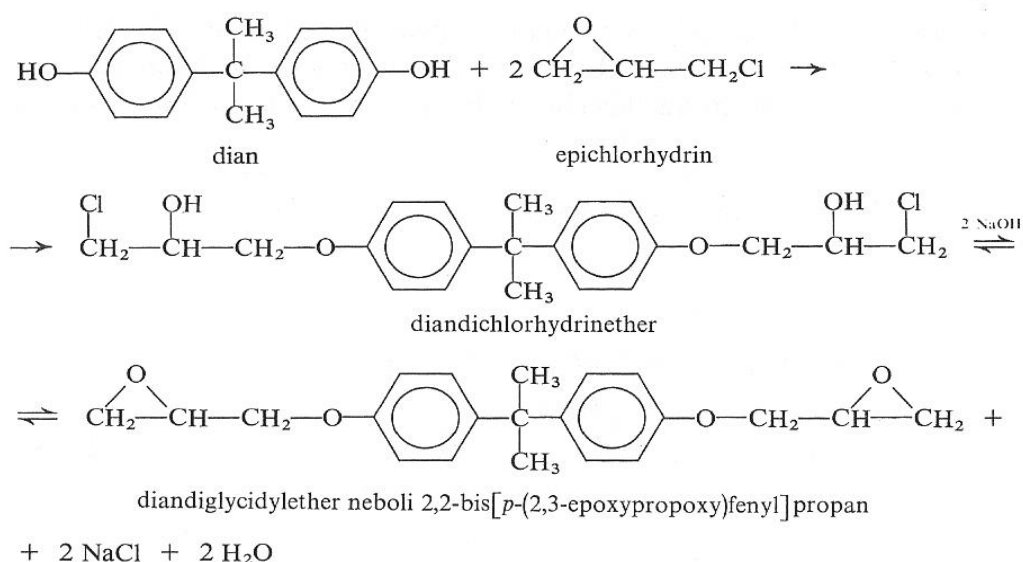
Epichlorhydrin se vyrábí z propénu. Působením chloru a kyseliny chlorné se z propénu získá dichlorhydrin, který se působením alkálií převede na epichlorhydrin. [3]



Obr. 3. Epichlorhydrin

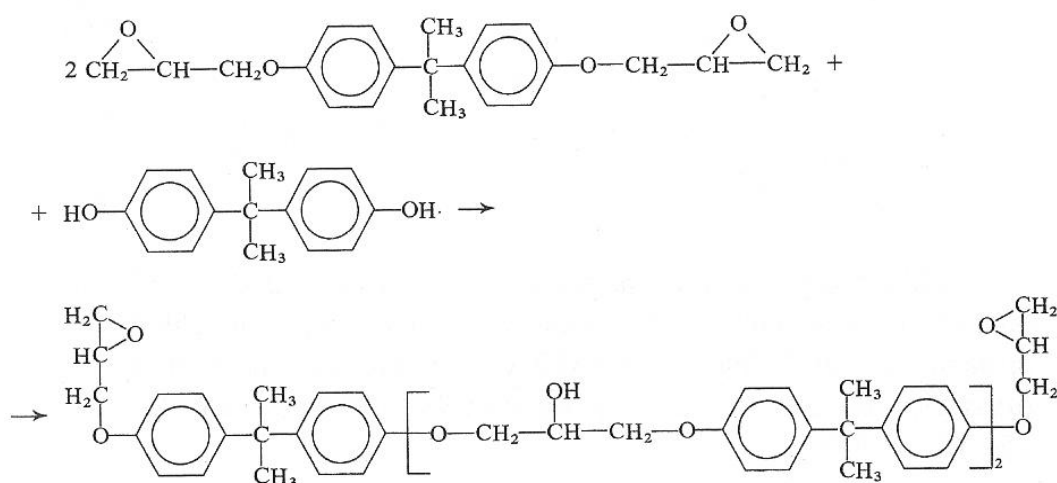
1.1.2 Reakce bisfenolu A s epichlorhydrinem

Nejběžnějším typem EP jsou produkty alkalické kondenzace epichlorhydrinu s 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propanem, zvaným krátce dian nebo bisfenol A. Při této kondenzaci probíhají dvě hlavní reakce: nejprve adice epoxidové skupiny epichlorhydrinu na fenolický hydroxyl, katalyzovaná přítomností alkálií, potom odštěpení chlorovodíku z vzniklých chlorhydrinetherů za vzniku epoxidových skupin: [1]



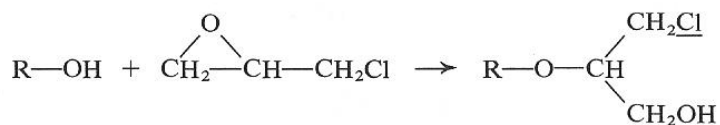
Obr. 4. Alkalická kondenzace dianu s epichlorhydrinem

Epoxidová skupina zůstává buď zachována, nebo dále reaguje s fenolickým hydroxylem další molekuly dianu za vzniku výšemolekulárních látek (obr.5). Kromě těchto hlavních reakcí probíhá ještě několik vedlejších, např. částečná hydrolýza epoxidových skupin vodou za zvýšené teploty na dioly. [1]

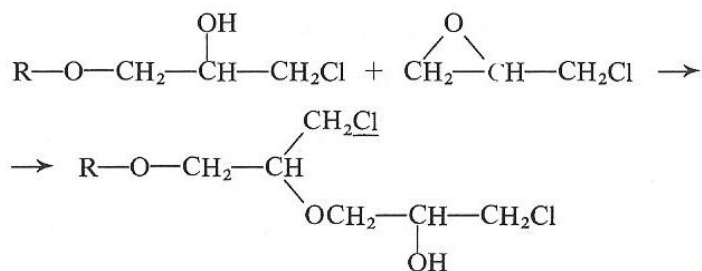


Obr. 5. Reakce epoxidové skupiny s fenolickým hydroxylem za vzniku výšemolekulární látky

Odštěpením chlorovodíku z chlorhydrinetherů je rovnovážná reakce, a proto zůstává část chlorhydrinových skupin zachována i v konečném produktu (tzv. hydrolyzovaný chlor). Adice epichlorhydrinu na fenolický hydroxyl může v malém rozsahu probíhat alternativně (obr.6). V malém rozsahu může rovněž dojít k reakci chlorhydrinové skupiny s epichlorhydrinem (obr. 7) [1]



Obr. 6. Adice epichlorhydrinu na fenolický hydroxyl probíhající alternativně

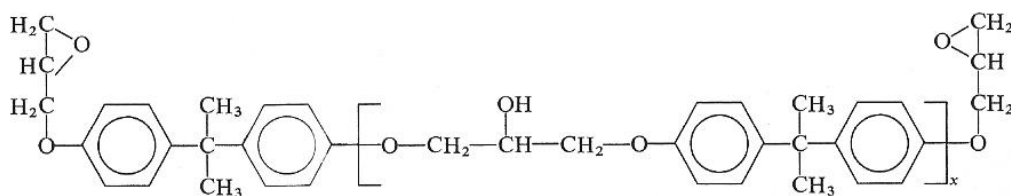


Obr. 7. Reakce chlorhydrinové skupiny s epichlorhydrinem

1.2 Vliv poměru výchozích složek na molekulovou hmotnost EP

Molekulová hmotnost připravované pryskyřice se dá v určitých mezích řídit molárním poměrem dianu a epichlorhydrinu [1]. Teoreticky se při molárním poměru dianu

k epichlorhydrinu 1 : 1 získá nekonečně dlouhá molekula [2]. Při poměru 1 : 2 by se teoreticky měl získat dianglycidylether (nejmenší jednotka EP), avšak následkem vedlejších reakcí (obr.8) vzniká pryskyřice s molekulovou hmotností 450 až 500 g/mol s nižším obsahem epoxidových skupin:



Obr. 8. Epoxidová pryskyřice

Průměrná molekulová hmotnost EP leží v rozmezí od 340 do 4000 g/mol, přičemž podstatnou roli zde má molární poměr monomerů. Pro dosažení vyšší molekulové hmotnosti musí být co nejnížší podíl epichlorhydrinu připadající na 1 mol dianu. [1]

Podle počtů merů v řetězci rozeznáváme tři druhy epoxidových pryskyřic :

- nízkomolekulární mají 1 mer v řetězci
- středně molekulární mají 2 až 8 merů v řetězci
- výše molekulární mají více jak 9 merů v řetězci

1.2.1 Příprava nízkomolekulární EP

Pro přípravu nízkomolekulárních pryskyřic (technického diandiglycidyletheru) se musí použít velký nadbytek epichlorhydrinu (5 až 10 mol na 1 mol dianu), aby se potlačila reakce (obr. 5) vedoucí k výšemolekulárním produktům. Tato reakce se dále potlačuje bezvodým prostředím. K roztoku dianu v epichlorhydrinu se při 50 až 80 °C zvolna přidává práškový hydroxid sodný. Přebytný epichlorhydrin se oddestilovává za sníženého tlaku. Produkt se pak zředí toluenem, odfiltruje se vyloučená sůl a oddestiluje rozpouštědlo. Poslední stopy epichlorhydrinu se vydestilují při 140 °C a 3 kPa. [1]

Lze ještě použít postup rozdělený na dva stupně. V prvním stupni se podle rovnice (obr. 4) připraví dichlorhydrin za přebytku epichlorhydrinu s malým množstvím bazického katalyzátoru a produkt se izoluje. Ve druhém stupni se provede dehydrohalogenace pomocí roztoku NaOH.

1.2.2 Příprava středně molekulární EP

Při technické přípravě středně molekulárních EP se postupuje nejčastěji tak, že se k roztoku dianu v epichlorhydrinu při 70 °C nechá za míchání zvolna přitékat roztok NaOH. Molární poměr dianu a epichlorhydrinu je 1 : 3 až 1 : 1,03 NaOH je malý přebytek. Po přidání roztoku hydroxidu se násada udržuje na 70 °C ještě 1 až 4 hodiny. Poté se odpustí vodná vrstva a pryskyřičná vrstva se praním zbaví soli, vysuší se destilací za zvýšené teploty a filtruje se (1). Při izolaci pryskyřice se musí přihlížet k tomu, že zahříváním neutrálního roztoku pryskyřice s roztokem chloridu sodného může vzniknout nový hydroxid sodný. Tato reakce (obr. 4) je tedy vratná. Podíl připadající na reakci je sice malý, avšak i malé množství NaOH v této fázi reakce může iniciovat iontovou polymeraci epoxidové skupiny. [2]

1.2.3 Příprava výše molekulární EP

Výše molekulární pryskyřice lze také připravit reakcí nízkomolekulární pryskyřice s vypočteným množstvím dianu podle rovnice (obr. 5). Tato reakce se uskutečňuje při 150 až 180 °C za přítomnosti malého množství katalyzátoru (např. 0,05 % piperidinu) a v inertní atmosféře. S rostoucím obsahem hydrolyzovatelného chloru ve výchozí EP silně klesá rychlost reakce [1]. Tímto způsobem lze také připravovat středně molekulární EP.

2 VYTVRZOVÁNÍ EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC

Vytvrzování EP lze uskutečnit různým způsobem:

- polyadici probíhající na epoxidových skupinách,
- polykondenzací na přítomných hydroxylových skupinách,
- polymerací epoxidových skupin. [1]

Vytvrzování epoxidových pryskyřic se provádí pomocí tzv. tvrdidel, což jsou jednak látky schopné reagovat s epoxidovými, popřípadě hydroxylovými skupinami přítomnými v pryskyřic, takže se stávají součástí sítě, která vytvrzením vznikne, jednak látky, které pouze iniciují polymeraci epoxidových skupin a vzniklá síť je složena jen ze segmentů epoxidové pryskyřice. U některých tvrdidel však oba typy polyreakcí (polyadice, homopolymerace) probíhají současně a ve vzniklé síti jsou přítomné obě struktury vedle sebe. [10]

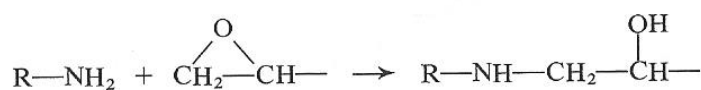
K adici na epoxidovou skupinu jsou vhodné v podstatě všechny sloučeniny s pohyblivými vodíkovými atomy. Největší význam má vytvrzování polyaminy a anhydridy karboxylových kyselin. [1]

Mezi polyadiční tvrdidla patří zejména tvrdidla aminická a anhydričká. Z aminických jsou nejvýznamnější např. diethylentriamin, triethylentetramin, polyethylenpolyamin, z aromatických polyaminů např. ftalanhydrid. [4]

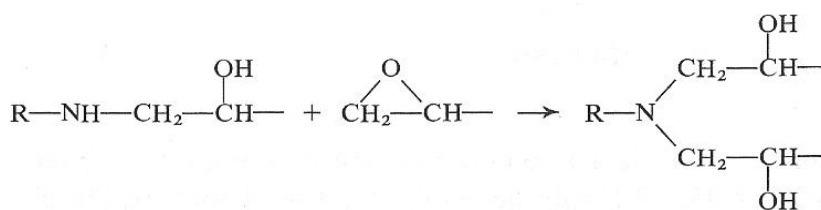
2.1 Vytvrzování polyaminy

2.1.1 Vytvrzování aminy

Primární a sekundární alifatické polyaminy dovolují vytvrzovat EP za normální teploty. Reakce probíhá za vzniku hydroxylové a sekundární aminoskupiny (obr. 9). Vzniklá sekundární aminoskupina reaguje stejným způsobem za vzniku terciární aminoskupiny (obr. 10). [1]



Obr. 9. Vznik hydroxylové a sekundární aminoskupiny



Obr. 10. Reakce sekundární aminoskupiny za vzniku terciární aminoskupiny

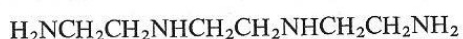
Pro vznik zesíťovaného produktu je zapotřebí, aby použitý polyamin měl v molekule min. 3 aktivní atomy vodíku. Alifatické a cykloalifatické polyaminy vytvrzují EP za normální teploty během poměrně krátké doby. Nejčastěji se používají diethylentriamin (obr. 11), dipropyldiamin (obr. 12), triethyltetramin (obr. 13), směs 2,2,4- a 2,4,4-trimethylhexamethyldiaminu (obr. 14), isoforondiamin (obr. 15), N-aminoethylpiperazin (obr. 16) aj. [1]



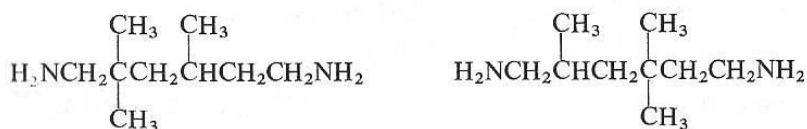
Obr. 11. Diethylentriamin



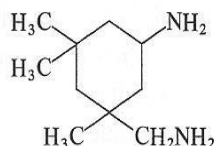
Obr. 12. Dipropyldiamin



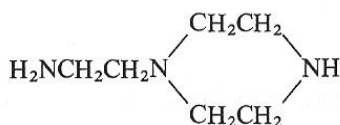
Obr. 13. Triethyltetramin



Obr. 14. 2,2,4,- a 2,4,4-trimethylhexamethyldiamin



Obr. 15. Isoforondiamin



Obr. 16. N-aminoethylpiperazin

Tyto polyaminy vytvrzují EP za normální teploty. Nízkomolekulární alifatické polyaminy jako tvrdidla poskytují při vyšší vlhkosti vzduchu a nižší teplotě filmy, které následkem reakce polyaminů a CO_2 a vodní párou vytvářejí uhličitany, projevují se zakalením povrchu. Tento jev se neprojevuje při vytvrzování cykloalifatickými polyaminy. [1]

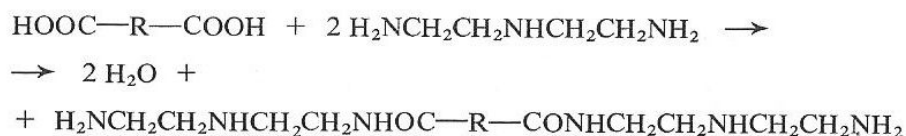
Výpočet množství tvrdidla

Potřebné množství tvrdidla se vypočte z epoxidového ekvivalentu použité pryskyřice (hmotnosti pryskyřice v gramech, obsahující 1 mol epoxidového ekvivalentu) a aminového ekvivalentu příslušného polyaminu (molekulové hmotnosti polyamidu dělené počtem aktivních aminových vodíků):

$$\begin{array}{lcl} \text{množství tvrdidla} & = & \frac{\text{aminový ekvivalent polyaminu}}{\text{epoxidový ekvivalent EP}} \cdot 100 \\ (\text{v } \%, \text{ vztaženo na hmotnost EP}) & & \end{array} \quad [1]$$

2.1.2 Vytvrzování polyaminoamidy

Alifatickým polyaminům se co do účinků blíží polyaminoamidy připravované reakcí dimerních mastných kyselin s alifatickými polyaminy. Příprava spočívá ve společném zahřívání obou složek na teplotu kolem 200°C :



Obr. 17. Reakce dimerních kyselin s alifatickými polyaminy

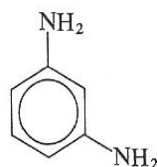
Polyaminoamidy jsou tedy relativně nízkomolekulární produkty, jejichž molekuly jsou zakončeny primárními aminoskupinami na alifatickém řetězci. Výhodou polyaminoamidů

je to, že se jich vzhledem k nízkému obsahu reaktivních aminových vodíků používá na EP poměrně velké množství a že dávkovací poměr nemusí být přesně dodržován jako u polyaminů (např. poměr nízkomolekulární EP a polyaminoaminů bývá 1 : 0,5 až 1). Větší množství polyaminoamidu poskytne vláčnější produkty, menší množství pak produkty tvrdší. Vytvrzování je poněkud pomalejší než s alifatickými polyaminy, takže životnost směsi tvrdidla s pryskyřicí je delší. Vytvrzené filmy jsou houževnatější, ale méně odolné vůči rozpouštědlům a kyselinám. Polyaminoamidy se používají hlavně pro dvousložková lepidla, tmely a nátěrové hmoty.[1]

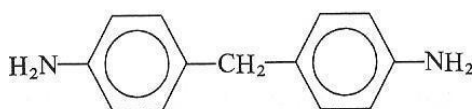
2.1.3 Vytvrzování předkondenzáty

Dobrymi tvrdidly jsou kondenzační produkty fenolu s diethylentriaminem a formaldehydem. Jsou to viskózní kapaliny, které vzhledem k urychlujícímu účinku fenolického hydroxyly vytvrzují EP značně rychleji než polyaminoamidy. Jejich dávkování je na rozmezí dávkování pro polyaminy a polyaminoamidy. Používají se zejména pro různé tmely a lepidla.[1]

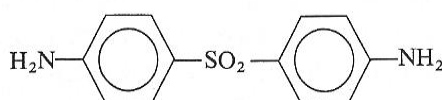
Ve srovnání s alifatickými polyaminy poskytují aromatické polyaminy vytvrzené produkty s vyšší tvarovou stálostí za tepla, vyššími mechanickými pevnostmi, lepšími elektroizolačními vlastnostmi a lepší odolností proti chemikáliím. Směsi aromatických diaminů s pryskyřicemi mají za normální teploty dlouhou životnost a pro vytvrzení je zapotřebí zvýšená teplota. Nejběžnější z těchto tvrdidel jsou *m*-fenylendiamin (obr. 18), 4,4'-diaminodifenylmethan (obr. 19) a 4,4'-diaminodifenylsulfon (obr. 20). Používají se pro výrobu lisovacích hmot a skelných laminátů.[1]



Obr. 18. *m*-fenylendiamin

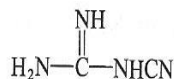


Obr. 19. 4,4'-diaminodifenylmethan

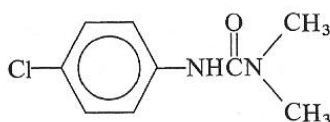
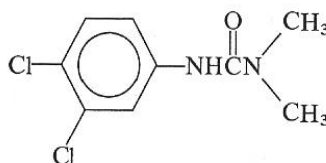


Obr. 20. 4,4'-diaminodisulfon

Významným tvrdidlem používaným pro lepidla, lamináty a práškové nátěrové hmoty je dikyandiamid (obr. 21). Dikyandiamid obsahuje 4 pohyblivé vodíky schopné reakce s epoxidovou skupinou. Vytvrzuje za teplot 160 až 200 °C. Vytvrzování lze urychlit přidavkem terc. aminů, nejlépe pak *p*-dichlordifenyldimethylmočoviny (obr. 22), nebo ještě více 3,4-dichlorfenyldimethylmočoviny (obr. 23) Vhodné jsou i některé deriváty dikyandiamidu.[1]



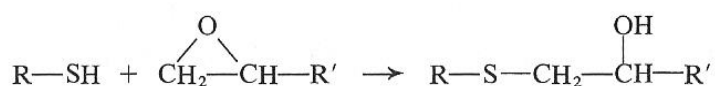
Obr. 21. Dikyandiamin

Obr. 22. *p*-chlorfenyldimethylmočovina

Obr. 23. 3,4-dichlorfenyldimethylmočovina

2.2 Vytvrzování polythioly

Pro vytvrzování EP za normální teploty jsou rovněž vhodné vícefunkční polythiolové sloučeniny. Jejich skupiny -SH reagují s epoxidovými skupinami:



Obr. 24. Reakce polythiolové sloučeniny s epoxidovou skupinou

Reakce se zpravidla urychluje aminy. Můžeme ji urychlovat triethyltetraminem, tris(dimethylaminomethylem) fenolem, piperidinem. Jako příklad může sloužit ester

kyseliny thioglykolové a trimethylolethanu (obr.25) nebo oligomerní polysulfidy s koncovými thiolovými skupinami. [1]



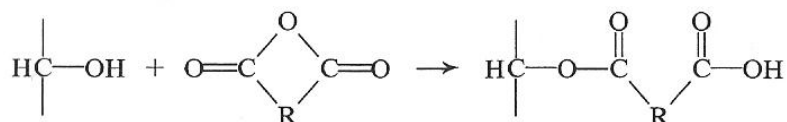
Obr. 25. Ester kyseliny thioglykolové a trimethylolethanu

2.3 Vytvrzování anhydridy

Anhydridy polykarboxylových kyselin jsou jednou z nejdůležitějších skupin tvrdidel EP. Používají se pro zalévací, impregnační a laminární pryskyřice v elektrotechnice v kombinaci s nízkomolekulárními typy pryskyřic a pro práškové nátěrové hmoty v kombinaci s výšemolekulárními typy pryskyřic.[1]

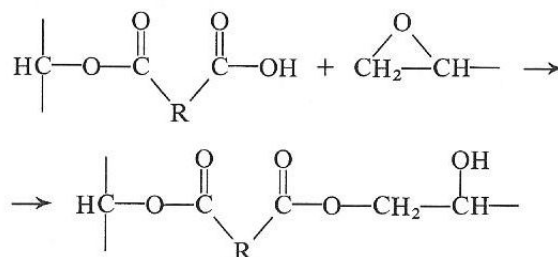
Reakce epoxidů s anhydridy je dosti složitá, lze ji však v podstatě popsat třemi hlavními reakcemi:

1. otevřením anhydritového kruhu alkoholickým hydroxylem (pocházejícím z EP) za vzniku monoesteru:



Obr. 26. Otevření anhydridového kruhu alkoholickým hydroxylem

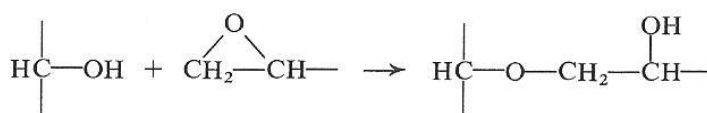
2. reakcí takto vzniklé volné karboxylové skupiny s epoxidovou skupinou za vzniku diesteru a nové skupiny –OH:



Obr. 27. Reakce volné karboxylové skupiny s epoxidovou skupinou

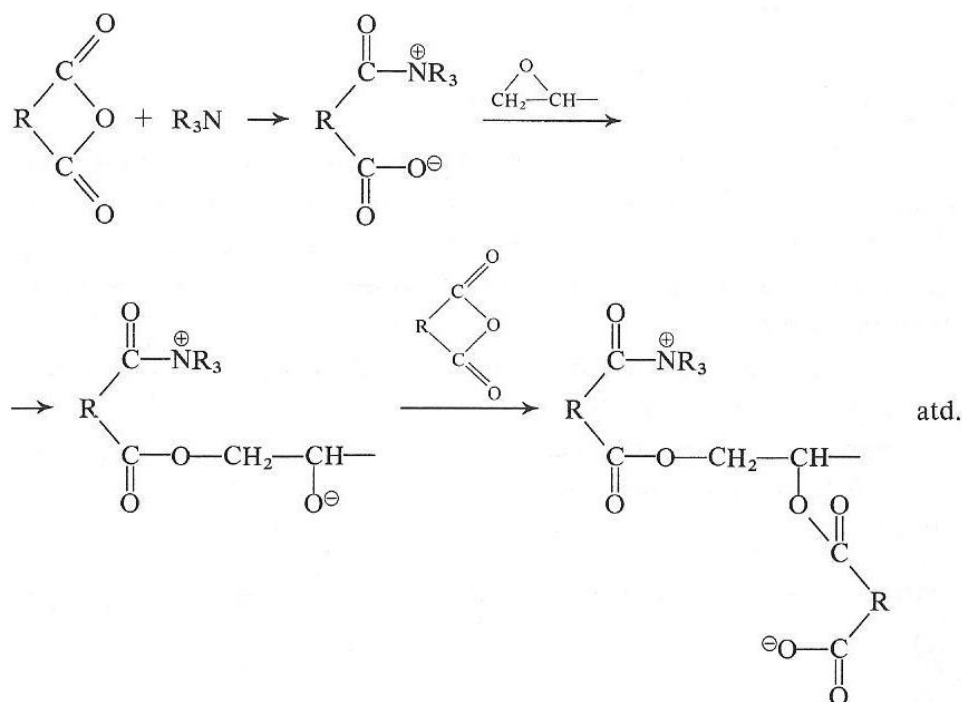
3. kysele katalyzovanou polymerací epoxidových skupin za vzniku etherových vazeb.

Kromě toho v určitém menším rozsahu mohou reagovat i hydroxylové skupiny se skupinami epoxidovými:



Obr. 28. Reakce hydroxylových a epoxidových skupin

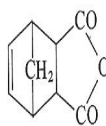
První dvě reakce jsou katalyzovány terc. aminy, fenoly a alkoholy. Třetí reakce je katalyzována kyselinami a je významná pouze tehdy, není-li přítomen urychlovač (terc. amin). Reakci za přítomnosti terc.aminu jako urychlovače lze znázornit rovnicí [1]



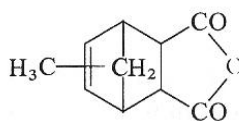
Obr. 29. Reakce za přítomnosti terc. aminu

Pro reakci EP s anhydridy se na 1 epoxidovou skupinu počítá maximálně 1 molekula anhydridu dikarboxylové kyseliny. Bez přítomnosti urychlovače se docílí nejlepších výsledků s 85 až 90 % teoretického množství tvrdidla (ztráta epoxidových skupin polymerací). S 0,2 až 2 % urychlovače lze použít teoretické množství anhydridu. Vytvrzování probíhá při 100 až 200 °C i několik hodin. Pro vytvrzování se používají anhydridy za normální teploty tuhé i kapalné. Tuhé anhydridy, jako jsou ftalanhydrid, hexahydroftalanhydrid, tetrahydroftalanhydrid, anhydrid kyseliny bicyklo[2,2,1]-hept-5-en-2,3-dikarboxylové neboli Nadic anhydrid (obr. 30), jeho hexachlorderivát HET-anhydrid (obr. 32) aj., je třeba předem roztavit nebo rozpustit za míchání v zahřáté epoxidové pryskyřici. Kapalné jsou např. tzv. methyl-Nadic anhydrid (obr. 31), anhydrid kyseliny dodecenylyantarové (obr. 31) a eutektické směsi vhodných anhydridů. Maleinanhydrid se vzhledem k snadné sublimaci za zvýšené teploty a k toxicitě par

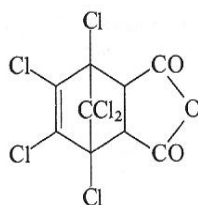
nepoužívá. Směsi anhydridů s epoxidovými pryskyřicemi vykazují při nižších teplotách dlouhou životnost.[1]



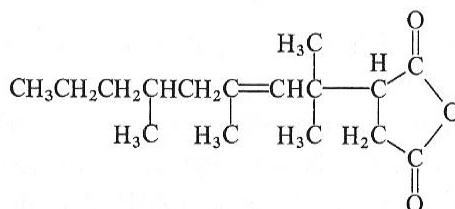
Obr. 30. Anhydrid kyseliny bicyclo[2,2,1]-hept-5-en-2,3-dikarboxylové



Obr. 31. Methyl-Nadic anhydrid

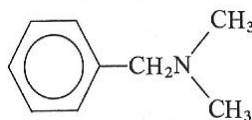


Obr. 32. Hexachlorderivát HET-anhydrid

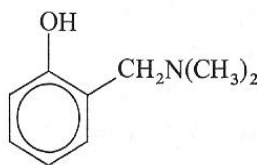


Obr. 33. Anhydrid kyseliny dodecyl jantarové

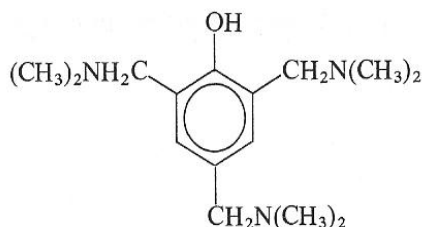
Jako urychlovače vytvrzování anhydridy slouží benzyldimethylamin (obr. 34) a Mannichovy báze připravené z fenolů, formaldehydu a dimethylaminu, např. 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)fenol (obr. 36) označovaný často DMP 30 nebo 2-(dimethylaminomethyl)fenol (obr. 35) označovaný DMP 10. [1]



Obr. 34. Benzyldimethylamin



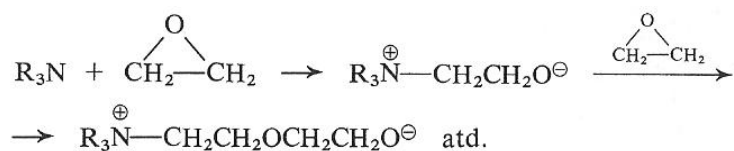
Obr. 35. 2-(dimethylaminomethyl)fenol



Obr. 36. 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)fenol

2.4 Vytvrzování polymerací

Jako katalyzátory polymerační reakce na epoxidových skupinách přicházejí v úvahu terc.aminy a kvartérní amoniové sloučeniny nebo komplexy fluoru boritého. Samotné vytvrzování má iontový charakter, jak je patrné z obr. 37. Spojení molekul EP je přitom uskutečňováno výhradně etherovými můstky. S terc.aminem polymeruje např. ethylenoxid:



Obr. 37. Polymerace ethylenoxidu s terc. aminem

U pryskyřic obsahujících ještě hydroxylové skupiny je reakce složitější, neboť se jí účastní i tyto skupiny.

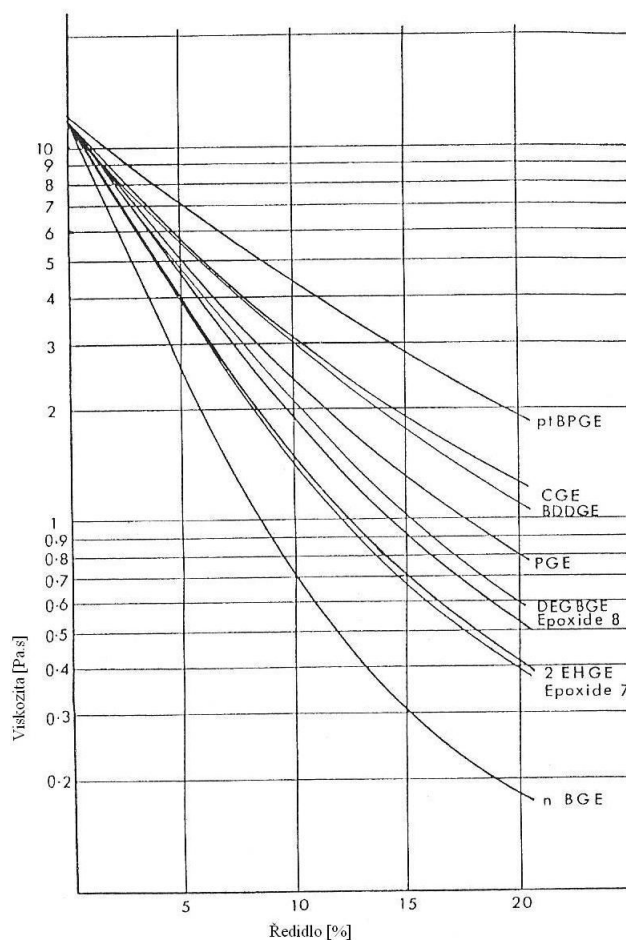
Jako tvrdidla s krátkou životností lze použít např. benzyldimethylamin, tris(dimethylaminomethyl)fenol aj. Velkou katalytickou aktivitu vykazují také imidazoly, např. 2-ethyl-4-methyl-imidazol (obr. 38). Značný význam jako tvrdidlo EP má fluorid boritý ve formě svých komplexů. Tak BF₃-etherát umožňuje rychlé vytvrzení i při nízkých teplotách (0 až 10 °C), a používá se proto např. pro zalévání kabelových koncovek v terénu. Stablnější komplexy BF₃ s aminy slouží jako latentní tvrdidla pro vypalovací laky. K rozštěpení komplexu s aminem a uvolnění účinného BF₃ dojde až při vyšší teplotě (obr. 39). [1]

- látky s reaktivní epoxidovou skupinou
- látky s dvojnou vazbou schopnou polymerace

2.5.1 Reaktivní ředidla

Pro aplikace jako jsou např. lepidla a lící pryskyřice je při teplotě cca. 20 °C dosahováno velké viskozity u nízkomolekulárních EP. Tuto velkou hodnotu lze snížit právě tzv. reaktivními ředidly, která se při vytvrzování účastní reakce bez odštěpování reakčních zplodin. Reaktivní ředidla jsou látky obsahující rovněž epoxidovou skupinu nebo dvojnou vazbu schopnou polymerace. [2]

Běžně používané reaktivní ředidla jsou uvedené v tabulce I a jejich účinek na snížení viskozity je patrný z obr. 41.



Obr. 41. Změna viskozity po přidavku reaktivního ředidla

Velký význam mají tzv. bezrozpouštědlové systémy, které používají ředidla, jež jsou schopna se zabudovat do makromolekulární sítě během vytvrzování. Bezrozpouštědlové systémy se používají pro lící podlahoviny, nátěry cisteren, nádrží apod., pro plastbetony aj. Zpravidla se pro tyto systémy používají nízkomolekulární dianové EP s různými

diglycidylethery diolů, nebo butyl-, fenyl- a kresylglycidyletherem. Monoepoxidy účinněji snižují zpracovatelskou viskozitu systémů, ale vzhledem k nižší funkčnosti snižují hustotu polymerní sítě a zpravidla i mechanické vlastnosti. Používá se jich 5 až 25 % na hmotnost EP. Nevýhodou je, že nízkoviskózní, mono- a diglycidylethery jsou zpravidla hygienicky závadné. Zejména hygienicky závadný je allylglycidylether. [1]

Jako reaktivní ředidlo se používá i dibutylmaleinát, který při vytvrzování reaguje s tvrdidly typu alifatických polyaminů a částečně se zabudovává do polymerní sítě. Při použití styrenu jako ředidla je třeba použít kombinaci polyadičního tvrdidla pro složku epoxidovou (např. diethylentriamin) a radikálového redoxního iniciačního systému pro složku styrenovou.[1]

Kromě výše zmíněných ředidel se používá dále dibromkresyl glycidylether . Toto ředidlo je vlastně monoglycidylether s obsahem bromu 48 – 50 %, které je však užíváno spíše jako přísada retardéru hoření než jako ředidlo. [6]

Tabulka I. Změna molekulové hmotnosti po přidavku 15 procent ředidla [6]

Ředidlo	Molekulová váha (EMM)	EMM z pryskyřice + 15 % ředidla
Butan-1,4-diol diglycidyl ether (BDDGE)	101	168
n-Butyl glycidyl ether (nBGE)	130	178
Glycidyl metakrylát	142	181
Fenylglycidylether (PGE)	150	183
2-ethyl glycidyl ether (2EHGE)	156	184
iso-oktyl glycidyl ether (IOGE)	156	184
Diethylenglykol mono-butyl glycidyl ether (DEGBGE)	162	185
Kresyl glycidyl ether (CGE)	165	186
p-t-Butylfenyl glycidyl ether (ptBPGE)	206	192

Epoxide 7 (C ₈ -C ₁₀ glycidyl ether)	229	195
Epoxide 8 (C ₁₂ -C ₁₄ glycidyl ether)	286	200
Dibromkresyl glycidyl ether (BROC)	360	204
Dibromfenyl glycidyl ether	308	201

2.5.2 Nereaktivní ředidla

Nereaktivní ředidla epoxidovou skupinu nebo dvojnou vazbu schopnou polymerace neobsahují.

Nereaktivní ředidla mohou být k EP přidávány pro snižování viskozity, popřípadě ceny a nebo je možná jejich vzájemná kombinace. Tyto zahrnují takové látky jako dibutylftalát, benzylalkohol a furfurylalkohol. Ale dibutylftalát, benzylalkohol a furfurylalkohol mohou být použity také pro laminovací aplikace. Obecně jsou používány pro vytvrzování systémů za pokojové teploty. Vliv jednotlivých nereaktivních ředidel na pevnost v tahu a prodloužení je patrný z Tabulky II. [6]

Tabulka II. Vliv přídatku nereaktivního ředidla na mechanické vlastnosti [6]

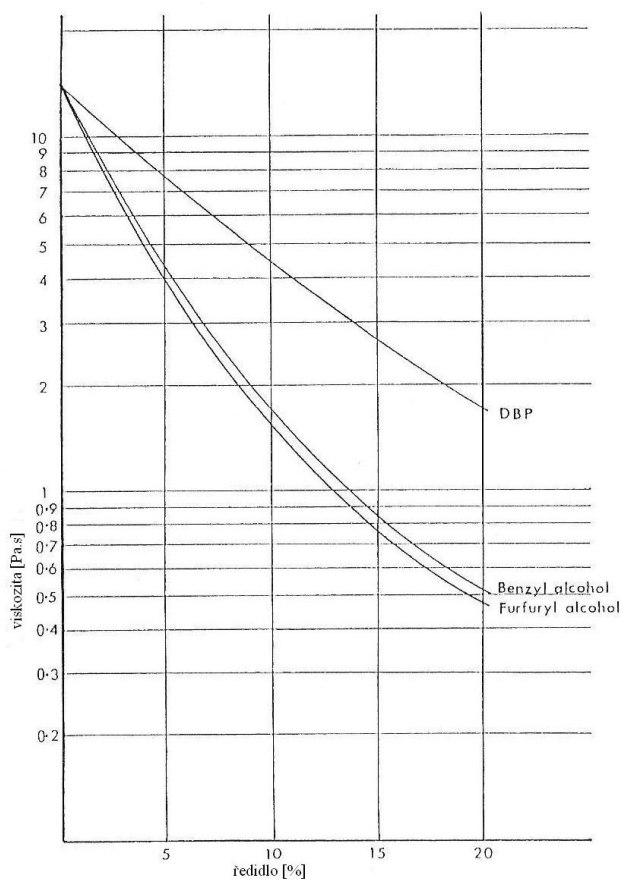
Ředidlo	Přídavek ředidla [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]
Bez ředidla	0	77	6,8
Benzylalkohol	20	46	3,5
Furfurylalkohol	20	35	5,4
Dibutylftalát	20	54	5,5

Dibutylftalátu se obvykle přidává až 20 %. Benzylalkohol a furfurylalkohol jsou dobré reduktory viskozity pro kapalné epoxidové pryskyřice.

Jako nereaktivní ředidla se pro nízkomolekulární typy EP používá xylen, pro středně molekulární typy xylen s butanolem.[1]

Dále se může pro lící pryskyřice použít přídavek vysokovroucích nereaktivních ředidel. Tyto nereaktivní ředidla nevytěkají a snižují viskozitu, ale zhoršují odolnost za tepla a ve vytvrzené EP působí jako změkčovadla. Lze použít benzylalkohol a dicyklohexylether. [1]

Změna viskozity po přidavku nereaktivních ředidel je patrná z obr. 42.



Obr. 42. Změna viskozity po přidavku nereaktivního ředidla

2.6 Vlastnosti vytvrzených EP

2.6.1 Mechanické vlastnosti

Vzhledem k vhodnému dokonalému zesílení makromolekuly mají licí pryskyřice pozoruhodné mechanické vlastnosti, a to i v případě, když obsahují velké množství plniva. Dosažitelné konečné hodnoty pevnosti závisí všeobecně na stupni vytvrzení. Významnou úlohu má přitom tvrdící teplota a doba tvrzení. [1]

Pevnost epoxidových pryskyřic v ohybu rázem dosahuje dobrých hodnot již po polovině normální vytvrzovací doby. Zvláště vysokých hodnot se dosáhne plněním pryskyřice krátkovláknitými plnivy (skleněnými, azbestovými nebo silonovými vlákny). Také použitím aromatických aminů se dosáhne vysokých pevností v ohybu rázem. [2]

Dále z výborných mechanických vlastností EP vyniká zejména pevnost lepidel ve smyku, která je vynikající. Spojení kovů epoxidovými lepidly je lepší než klasické spojení jako svařování nebo nýtování. Jako příklad lze uvést spojení hliníkových částí kdy se při mechanickém namáhání přetrhne hliníkový materiál a lepený spoj je nepřerušený. [2]

Epoxidové licí pryskyřice se vyznačují mimořádnou přilnavostí ke kovům i k mnoha jiným látkám.

I smrštivost EP závisí na použitém typu tvrdidla a na podmínkách vytvrzování. Nejmenší smrštivost mají kombinace s aminoamidy. [1]

2.6.2 Tepelné a elektroizolační vlastnosti

Tepelné vlastnosti

Na odolnost EP za tepla má vliv druh použitého tvrdidla a stupeň zesítnění. Obecně tvrdidla s alifatickými řetězci dodávají EP menší odolnost než tvrdidla s aromatickým jádrem. Dále je odolnost silně ovlivněna funkcí použitého tvrdidla. Na odolnost za tepla má ještě vliv obsahu chloru v tvrdidle, který ji zvyšuje. Také struktura pryskyřice má vliv na odolnost za tepla.

Epoxidové licí pryskyřice mají pouze nepatrnou tepelnou vodivost.

Tepelná roztažnost epoxidových pryskyřic tvrditelných za tepla je asi dvakrát až třikrát a u pryskyřic tvrditelných za studena čtyři až pětkrát větší než tepelná roztažnost kovů. [2]

Elektroizolační vlastnosti

I zde dosahují EP výborných vlastností. EP mají z elektrických vlastností vysokou hodnotu izolačního odporu. Nejlepší vlastnosti EP dodávají tvrdidla s aromatickými jádry, např. anhydrid kyseliny ftalové. Důležitý je malý obsah elektrolytů.[2]

2.6.3 Chemická odolnost

Z hlediska chemické odolnosti jsou velmi odolné vazby C-C. Jsou odolné vůči alkáliím a také zředěným anorganickým i organickým kyselinám. [2] Za běžné teploty odolávají kyselině chlorovodíkové, kyselině dusičné, 30 % kyselině sírové, kyselině octové i vodným roztokům hydroxidu sodného. Jsou také odolné vůči účinkům některých

organických rozpouštědel např. benzínu, alkoholů, aromatických uhlovodíků. Nejsou však odolné vůči acetonu, esterům a chlorovaným uhlovodíkům. [1]

Odolnost vůči chemikáliím u EP roste s délkou řetězce molekuly a se stupněm zesítnění. Zde má velký vliv typ síťující komponenty. Dále chemická odolnost závisí na počtu funkčních skupin ve vytvrzené EP. Tak např. EP tvrzené anhydridy dikarboxylových kyselin obsahují menší procento hydroxylových skupin, neboť množství hydroxylových skupin se prakticky nemění a u jiných tvrdidel většinou stoupá. Pryskyřice jsou poté méně navlhavé.

Při použití reaktivních ředidel s jednou epoxidovou skupinou mohou vznikat nízkomolekulární produkty reakcí tvrdidla s glycidyleterem. Tyto produkty nám dále snižují odolnost EP. Toto lze odstranit přidavkem např. kysličníku hlinitého. Tímto krokem se nám podstatně zvýší odolnost proti vodě. Menší odolnost mají EP esterifikované mastnými kyselinami.[2]

2.7 Nejpoužívanější systémy EP

V Tabulce III. lze vidět nejčastěji používané systémy pro vytvrzování v odborných člancích. Jako základní komponenta byla ve většině studií uvedena pryskyřice na bázi diglycidyletheru bisfenolu A, zkráceně DGEBA. A pouze jedenkrát bisfenol A.

Nejčastěji uvádění výrobci základních komponentů byly společnosti Ciba Geigy Co, Shell Chemicals a Dow Chemicals Co. Ve studiích byly dále i jiní výrobci jako je třeba SP Systems, Shanghai Resin Faktory a další.

Tvrdidla se používali většinou různé. Pouze ve dvou studiích byla stejná tvrdidla a to methylnetrahydroftalikanhydrid.

Akcelerátory byly uvedeny pouze ve čtyřech studiích.

Tabulka III. Nejčastěji používané vytvrzovací systémy v odborné literatuře

Základní komponent	tvrdidlo	akcelérátor	Výrobce základního komponentu
DGEBA	triethylentetramin		Ciba Geigy Co.
DGEBA	cykloalifatický amin		Ciba Geigy Co.
DGEBA	cykloalifatický diamin		Shell Chemicals
DGEBA	Imidazol 2-ethyl-4-methyl-imidazol		Dow Chemicals Co.
DGEBA	hexahydro-4-methylftalic anhydrid	N,N-dimethylbenzylamine	Aldrich
DGEBA	4,4-diaminodifenyl sulfon		Dow Chemicals Co.
DGEBA	polyoxopropylen diamin		Dow Chemicals Co.
DGEBA	methylnetrahydroftalikanhydrid		Shell Chemicals
DGEBA	1,2 diamin cyklohexan		Sigma Chemicals Co.
DGEBA	methylnetrahydroftalikanhydrid	1-methylimidazol	Hunstman Advanced Materials Americans
DGEBA	melanin fosfát		Chang Chun Chemical Plastics of Taiwan
DGEBA	1,3-fenylendiamin		Shell Chemicals

Bisfenol A	anhydrid	heterocyklický amin	Ciba Geigy Co.
DGEBA	4,4'-diaminodifenylmethan		Ciba Geigy Co.
DGEBA	methyldianilin		Shell Chemicals
DGEBA	dikyanodiamin	diuron	SP Systems
DGEBA	diaminodifenly sulfon		Ciba Geigy Co.
DGEBA	imidazol		Shanghai Resin Factory

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce shrnuje základní teoretické znalosti o přípravě epoxidových pryskyřic. Jde o postupné seznamování s tématem začínajícím od výroby bisfenolu A a epichlorhydrinu, což jsou základní komponenty pro přípravu epoxidových pryskyřic. Dále je příprava dle požadované molární hmotnosti výsledné epoxidové pryskyřice. Výše uvedené základní komponenty jsou nejčastěji používané (90% světové produkce). Z tohoto důvodu je tato bakalářská práce zaměřena pouze na již zmíněné komponenty.

Největší pozornost byla věnována samotnému vytvrzování za použití tvrdidel a vytvrzování polymerací. V bakalářské práci jsou uvedena i ředidla a jejich použití. Hlavní důvod přidavku ředidel je snížení viskozity a následná zjednodušená manipulace. Krátce jsou zmíněny i vlastnosti vytvrzených pryskyřic.

Součástí práce je i přehled nejčastěji používaných systémů pro vytvrzování, vyskytujících se v odborné literatuře. V tomto přehledu dominuje, jako základní komponenta diglycidylether bisfenolu A. Nejčastěji uvádění výrobci základních komponent jsou firmy Ciba Geigy Co., Shell Chemicals a Dow Chemicals Co.

Použití epoxidových pryskyřic má velký rozsah. A to zejména ve formě laků, laminátů, lepidel a licích pryskyřic.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

EP – epoxidová pryskyřice

Bisfenol A – 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan

NaOH- hydroxid sodný

CO₂ – oxid uhličitý

terc. – terciární

OH – hydroxylová skupina

tzv. – takzvaný

% - procenta

cca.- přibližně

apod. – a podobně

DGEBA - diglycidylether bisfenolu A

TETA - triethylentetramin

Co. - společnost (z angličtiny company)

Pa.s - Pascalsekunda (jednotka dynamické viskozity)

HET - kyselina hexachlorendomethylentetrahydroftalová

DBP - dibutylftalát

g/mol – gram na mol (jednotka molekulární hmotnosti)

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Epoxidové skupiny	7
Obr. 2. Bisfenol A.....	7
Obr. 3. Epichlorhydrin	8
Obr. 4. Alkalická kondenzace dianu s epichlorhydrinem.....	8
Obr. 5. Reakce epoxidové skupiny s fenolickým hydroxylem za vzniku výšemolekulární látky	9
Obr. 6. Adice epichlorhydrinu na fenolický hydroxyl probíhající alternativně	9
Obr. 7. Reakce chlorhydrinové skupiny probíhající alternativně	9
Obr. 8. Epoxidová pryskyřice	10
Obr. 9. Vznik hydroxylové a sekundární aminoskupiny	12
Obr. 10. Reakce sekundární aminoskupiny za vzniku terciární aminoskupiny.....	13
Obr. 11. Diethylentriamin.....	13
Obr. 12. Dipropylientriamin	13
Obr. 13. Triethylentetramin	13
Obr. 14. 2,2,4,- a 2,4,4-trimethylhexamethyldiamin.....	13
Obr. 15. Isoforondiamin.....	13
Obr. 16. N-aminoethylpiperazin	14
Obr. 17. Reakce dimérních kyselin s alifatickými polyaminy.....	15
Obr. 18. <i>m</i> -fenylendiamin	16
Obr. 19. 4,4'-diaminodifenylmethan	16
Obr. 20. 4,4'-diaminodisulfon	16
Obr. 21. Dikyandiamin	16
Obr. 22. <i>p</i> -chlorfenyldimethylmočovina	16
Obr. 23. 3,4-dichlorfenyldimethylmočovina	16
Obr. 24. Reakce polythiolové sloučeniny s epoxidovou skupinou.....	17
Obr. 25. Ester kyseliny thioglykolové a trimethylolethanu.....	17
Obr. 26. Otevření anhydridového kruhu alkoholickým hydroxylem.....	17
Obr. 27. Reakce volné karboxylové skupiny s epoxidovou skupinou.....	18
Obr. 28. Reakce hydroxylových a epoxidových skupin	18
Obr. 29. Reakce za přítomnosti terc. aminu	18
Obr. 30. Anhydrid kyseliny bicyklo[2,2,1]-hept-5-en-2,3-dikarboxylové	19
Obr. 31. Methyl-Nadic anhydrid	19

Obr. 32. Hexachlorderivát HET-anhydrid	19
Obr. 33. Anhydrid kyseliny dodecyl jantarové.....	19
Obr. 34. Benzyldimethylamin.....	20
Obr. 35. 2-(dimethylaminomethyl)fenol.....	20
Obr. 36. 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)fenol.....	20
Obr. 37. Polymerace ethylenoxidu s terc. aminem	20
Obr. 38. 2-ethyl-4-methyl-imidazol.....	21
Obr. 39. Rozštěpení komplexu s aminem a uvolnění BF_3	21
Obr. 40. Polymerace glycidyletherů komplexu BF_3	21
Obr. 41. Změna viskozity po přidavku reaktivního ředidla.....	23
Obr. 42. Změna viskozity po přidavku nereaktivního ředidla	26

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Změna molekulové hmotnosti po přidavku 15 procent ředidla	24
Tab. 2 Vliv přidavku nereaktivního ředidla na mechanické vlastnosti	25
Tab. 3 Nejčastěji používané vytvrzovací systémy v odborné literatuře	29,30

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. MLEZIVA, J.: Polymery-výroba, struktura, vlastnosti a použití. Sobotáles, Praha 1993
2. LIDARŠÍK, M. KINCL, J. ROTH, V. BRING, A.: Epoxidové pryskyřice. SNTL, Praha 1961
3. RYBNÍKÁŘ, F.: Makromolekulární chemie I. VUT Brno 1987
4. DOLEŽAL, V.: Plastické hmoty. SNTL, Praha 1977
5. ŠTĚPEK, J. ZELINGER, J. KUTA, A.: Technologie zpracování a vlastnosti plastů. SNTL/Alfa, Praha 1989
6. WEATHERHEAD, R.G.: FRP technology-Fibre Reinforced Resin Systems. Appliend Science Publishers Ltd., London 1980
7. PAVLICA, R.: Vytvrzování polymerní matrice kompozitů, doktorská disertační práce. Zlín, UTB FT, 2003
8. HANCOX, N. L.: Fibre Composite Hydrid Materials. Appliend science publishers Ltd., London 1981
9. HRBÁČEK, J. PAVLICA, R. BLAHA, A.: Stanovení optimálních parametrů vytvrzování epoxidových pryskyřic vyhodnocením mechanických vlastností po vytvrzení. Konference k 35. výročí FT, Zlín 2004.
10. KORVASOVÁ, I.: Studium mechanismu vytvrzování epoxidových pryskyřic. Diplomová práce, Fakulta technologická, VUT Brno, Zlín 1992
11. BARBADILLO, F. LOSADA, R. SUARÉZ, M. MIER, J.L. GARCÍA, L. NAYA, S. curing reaction of an epoxy resin. Materials Science Forum. 2003, č.426-432, s. 2163 - 2168.
12. STEFANI, P.M. MOSCHIAR, S.M. ARANGUREN, M.I. Curing Kinetics of Epoxy-Urethane Copolymers. Journal of Applied Polymer Science. 2001, č. 79, s. 1771 - 1779.
13. BARRAL, L. CANO, J. LÓPEZ, J. LÓPRZ-BUENO, I. NOGUEIRA, P. TORRES, A.

- RAMÍREZ, C. ABAD, M.J. Cure Kinetics of amine-cured diglycidyl ether of bisphenol A epoxy blended with poly(ether imide). *Thermochimica*. 2000. č. 344, s. 127 -136.
14. YI-CHEN, Ch. WEN-YEN, Ch. KING-FU, L. Kinetics Study of Imidazole-Cured Epoxy-Phenol Resins. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. č. 37, s. 3233 -3242.
15. VYAZOVKIN, S. SBIRRAZZUOLI, N. Kinetic methods to study isothermal and nonisothermal epoxyanhydride cure. *Macromol. Chem. Phys*. 1999. č. 200, s. 2294 - 2303.
16. HEDREUL, C. CALY, J. DUPUY, J. DELMOTTE, M. MORE, C. Kinetic Modelling of a Modified Epoxy-Amine Formulation Cured by Thermal and Microwave Energy. *Journal of Applied Polymer Science*. 1998. č. 68, s. 543 - 552.
17. MIAW-LING, L. KUO-HUI, Ch. FENG-CHIN, Ch. MING-SHIU, L. CHEN-CHI, M. The epoxy polycarbonate Blends Cured with Aliphatic Amine-I. Mechanism and Kinetics. *Journal of Applied Polymer Science*. 1997. č. 35, s. 2169 - 2181.
18. MONSERRAT, S. MÁLEK, J. A kinetic analysis of the curing reaction of an epoxy resin. *Thermochimica Acta*. 1993. č. 228, s. 47 – 60.
19. FRAGA, F. BURGO, S. RODRÍGUEZ, E. Curing Kinetic of the Epoxy System BADGE n = 0/1,2 DCH by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). *Journal of Applied Polymer Science*. 2001. č. 81, s. 3366 - 3372.
20. MIYAGAWA, H. DICH, M.J. DRZAL, L.T. Thermoplastic Properties of Anhydride-Cured Epoxy/Nano-Clay Composites. *Polymer composites*. 2005. č.26, s.42 – 51.
21. WEN-YI, Ch. YEZ-ZEN, W. FENG-CHI, Ch. Study on curing kinetics and Curing Mechanism of Epoxy Resin Based on Diglycidyl Ether of Bisphenol A and Melanine Phosphate. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004. č. 92, s. 892 - 900.
22. ZHANG, M. MARTIN, G.C. Modification mechanisms, curing kinetics and properties of polymethylphenyl siloxane-modified epoxy resins. *Antec*. 2003. s. 1881 - 1885.

23. IVANKOVIC, M. INCARNATO, L. KENNY, J.M. NICOALIS, L. Curing Kinetics and Chemorheology of Epoxy/Anhydride System. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003. č. 90, s. 3012 - 3019.
24. ALAZARD, P. PALUMBO, M. GOURDEDDE, A. Curing under continuous Microwaves (2450 MHz) of Thermosetting Epoxy Prepolymers: Final Statement. *Macromol. Symp.* 2003. č. 199, s. 59 - 72.
25. MANGEN, L. SANGWOOK, K. Kinetics and Thermal Characterization of Epoxy-Amine Systems. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. č. 71, s. 2401 - 2408.
26. WANG, Q. STORM, B.K. HOUMOLLER, L.P. Study of the Isothermal Curing of an Epoxy Prepreg by Near-Infrared Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003. č. 87, s. 2295 - 2305.
27. FRANCIS, B. VANDENPOEL, G. POSADA, F. GROENINCKX, G. RAO, V.L. RAMASWAY, R. THOMAS, S. Cure kinetics and morphology of blends of epoxy resins with poly(ether ether ketone) containing pendant tertiary butyl groups. *Polymer*. 2003. č. 44, s. 3687 - 3699.
28. WEI, B.X. SU-BING, B. SHI-JUN, S. CUO-PEI, H. PING-SHENG H. Curing Kinetics of Epoxy Resin-Imidazole-Organic Montmorillonite Nanocomposites Determined by Differential Scanning Kalorimetry. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003.č. 88, s.2932 - 2941.