

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

Katedra technologií a měření

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Analýza procesu vytvrzování reaktoplastických pryskyřic
pomocí metody infračervené spektroskopie s Fourierovou
transformací**

Ladislav Hanuš

Plzeň 2014

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Ladislav HANUŠ**
Osobní číslo: **E12N0012P**
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Název tématu: **Analýza procesu vytvrzování reaktoplastických pryskyřic pomocí metody infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací**
Zadávající katedra: **Katedra technologií a měření**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Popište základní měřicí techniky infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací
2. Popište proces vytvrzování reaktoplastických pryskyřic
3. Proveďte měření a analýzu infračervených spekter s ohledem na možnost aplikace metody pro identifikaci stupně vytvrzení



Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího

Rozsah pracovní zprávy: 30 - 40 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

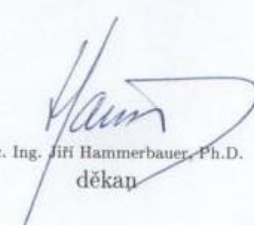
Seznam odborné literatury:

1. Mitchell, Brian S. An introduction to materials engineering and science: for chemical and materials engineers. Hoboken: Wiley-Interscience, 2004. ISBN 04-714-3623-2
2. Griffiths P R, Haseth J A. Fourier Transform Infrared Spectrometry. 2nd Edition, Wiley InterScience, 2007
3. Ehrenstein, Gottfried W. Polymerní kompozitní materiály. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009, 351 s. ISBN 978-80-86960-29-6.
4. Internetové informační zdroje - databáze ScienceDirect, IEEE

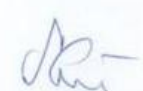
Vedoucí diplomové práce: **Ing. Pavel Prosr, Ph.D.**
Katedra technologií a měření

Datum zadání diplomové práce: **14. října 2013**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2014**


Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.
děkan




Doc. Ing. Vlastimil Skočil, CSc.
vedoucí katedry

V Plzni dne 14. října 2013

Anotace

Infračervená spektroskopie slouží k identifikaci, strukturní charakterizaci organických sloučenin a také stanovení anorganických látek.

První část práce se zabývá základním popisem infračervené spektroskopie, a měřících technik infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací, jako jsou například měření zeslabené totální reflektance (ATR), transmisní měření a modulovaná diferenční skenovací kalorimetrie.

Ve druhé části práce jsou popsány základní druhy reaktoplastických pryskyřic a proces vytvrzování těchto pryskyřic pomocí tvrdidel. U procesu vytvrzování záleží na mnoha faktorech, jako například teplota při mísení tvrdidla s epoxidovou složkou, teplotní profil samotného vytvrzování či použité tvrdidlo, které ovlivňuje rychlost i teplotu vytvrzení.

Cílem této práce byla mimo jiné analýza možnosti určení úrovně vytvrzení připravených vzorků epoxidové pryskyřice LH 198 pomocí metody FT-IR.

Klíčová slova

Infračervená spektroskopie, Fourierova transformace, vytvrzování, reaktoplastická pryskyřice, OMNIC

Abstract

Infrared spectroscopy is a tool for identification and structural characterization of organic compounds and classification of inorganic substances.

The introduction of infrared spectroscopy, description of several measuring techniques based on the Fourier transformation measurement of the ATR crystal, transmission measurement and modulated differential scanning calorimetry is described in the first part.

The second part deals with thermosetting resins and with the curing process of resins. The process is dependent on many factors, for example, the temperature during mixing the hardener with an epoxide or the temperature program or the type of the hardener.

The aim of this work is also to prepare samples of uncured resins and the analysis of the level of LH 198 by FT-IR method.

Key words

Infrared spectroscopy, Fourier transformation, hardening, thermosetting resins, OMNIC

Prohlášení

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci zpracovanou na závěr studia na Fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce. Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této diplomové práce, je legální.

V Plzni dne 5. 5. 2014

Jméno příjmení

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval panu Ing. Pavlovi Prošrovi, Ph.D., Ing. Michalovi Čermákovi a Ing. Jiřímu Ulrychovi za cenné rady a připomínky, které mi poskytli při zpracovávání této diplomové práce. Dále děkuji celému pedagogickému sboru Fakulty elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni za získání všech odborných znalostí během mého studia a v neposlední řadě mé rodině, která mě podporovala a umožnila mi studovat na této škole.

Práce dále vznikla s podporou Evropského fondu pro regionální rozvoj a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci projektu Regionální inovační centrum elektrotechniky (RICE), číslo projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0094.

Obsah

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	9
ÚVOD	10
1 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	11
1.1 PRINCIP METODY	11
1.2 INFRAČERVENÉ SPEKTROSKOPY S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ	13
1.2.1 Měření transmise	14
1.2.2 Metoda zeslabené totální reflektance ATR	18
1.2.3 Technika DRIFT	20
1.2.4 Modulovaná diferenční skenovací kalorimetrie MDSC	21
1.3 MOLEKULÁRNÍ VIBRACE	22
2 PROCES VYTVRZOVÁNÍ REAKTOPLASTICKÝCH PRYSKYŘIC	24
2.1 DRUHY REAKTOPLASTICKÝCH PRYSKYŘIC	25
2.1.1 Nenasycené polyesterové pryskyřice	25
2.1.2 Epoxidové pryskyřice	25
2.1.3 Vinylesterové pryskyřice	26
2.1.4 Fenolické pryskyřice	26
2.2 VYTVRZOVÁNÍ EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC	27
2.2.1 Vytvrzování polyaminy	28
2.3 DĚLENÍ DLE TEPLoty VYTVRZOVÁNÍ	29
3 ANALÝZA REAKTOPLASTICKÉ PRYSKYŘICE	30
3.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ	30
3.2 OPTIMALIZACE MĚŘENÍ	32
3.3 MĚŘENÍ VZORKŮ	34
3.3.1 Měření na ATR krystalu	34
3.3.2 Měření transmise	35
3.3.3 Stanovení teploty skelného přechodu pomocí diferenční skenovací kalorimetrie	36
3.4 VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ	37
3.4.1 První experiment	39
3.4.2 Ověřovací experiment	42
ZÁVĚR	45
SEZNAM LITERATURY	46
EVIDENČNÍ LIST	49
PŘÍLOHY	50

Seznam symbolů a zkratk

A	Absorbance
B	Rychlost ohřevu/chlazení [$K \cdot \text{min}^{-1}$]
c	Rychlost světla ve vakuu [ms^{-1}]
E	Energie [J]
h	Planckova konstanta [J.s]
$\tilde{\nu}$	Vlnčet [cm^{-1}]
ω	Frekvence modulace [s^{-1}]
ν	Frekvence [Hz]
I_0	Intenzita dopadajícího paprsku [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]
I_S	Intenzita rozptýleného paprsku [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]
I_R	Intenzita odraženého paprsku [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]
I_A	Intenzita absorbovaného paprsku [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]
I_T	Intenzita prošlého paprsku [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]
T	Transmitance [%]
λ	Vlnová délka [nm]
IR.....	Infračervená spektrometrie
FT-IR.....	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
ATR.....	Attenuated Total Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (Technika zeslabené totální reflektance)
DSC.....	Differential scanning calorimetry (Diferenční skenovací kalorimetrie)
MDSC.....	Modulated differential scanning calorimetry (Modulovaná diferenční skenovací kalorimetrie)
DTA.....	Differential thermal analysis (Diferenční termická analýza)

Úvod

V dnešní době se velmi rozšířilo použití epoxidových pryskyřic, které tvoří významnou skupinu materiálů zasahující do různých průmyslových odvětví. Optimalizace vytvrzovacího režimu epoxidových pryskyřic představuje problém, který řeší mnoho výrobců. Klíčová je optimalizace času a teploty vytvrzovacího režimu.

V praxi se setkáváme s více možnostmi, jak určovat stupeň vytvrzení epoxidové pryskyřice. Nejvíce pozornosti je věnováno postupům založeným na tzv. kinetické analýze. Tato analýza pracuje na základě Arrheniova zákona s několika matematickými modely. [1]

Mezi základní modely řadíme kinetickou analýzu teplotní stability, izotermickou kinetickou analýzu a kinetickou analýzu podle Borchardta a Danielse. Všechny tyto metody využívají pro získání vstupních hodnot termické analýzy. [1]

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na analýzu procesu vytvrzování reaktoplastických pryskyřic pomocí metody infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. Měřenými optickými vlastnostmi může být propustnost, absorpce, emise nebo odrazivost dopadajícího záření.

Při měření byla použita metoda zeslabené úplné reflektance a transmisní technika. Naměřená spektra byla interpretována za použití softwarového řešení OMNIC 7.

V první části jsou popsány základní techniky FT-IR. Druhá část se věnuje popisu procesu vytvrzování reaktoplastických pryskyřic a některým tvrdidlům. Praktická část je zaměřena na měření dodaných vzorků metodou FT-IR a vyhodnocení infračervených spekter.

1 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE

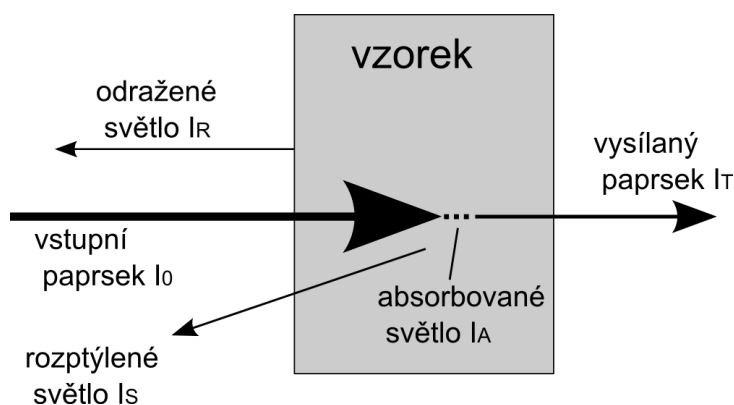
Infračervená spektroskopie je nedestruktivní analytická metoda, která se využívá pro kvantitativní i kvalitativní analýzu daných organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek.

Historie spektroskopie sahá již do 17. století do doby Issaca Newtona, který na základě série jednoduchých pokusů objevil, že bílé světlo je směs barev a zavedl matematická pravidla pro experimentální měření lomu světla. F. Herschel doplnil práci zahájenou Newtonem a v roce 1800 objevil infračervené záření. Když zkoumal rozložené světlo pomocí optického hranolu, umístil senzor teploměru těsně pod červenou barvu, kde již žádné záření neviděl, a zjistil, že se teplota na teploměru o pár stupňů zvětšila, oproti okolní teplotě v místnosti. Jelikož je infračervené záření neviditelné pro lidské oko, dospěl k závěru, že se světlo skládá z oblasti, která není vidět. O téměř sto let později v roce 1891 vynalezl A. Michelson interferometr, za který mu byla udělena v roce 1907 Nobelova cena za fyziku. [2]

1.1 Princip metody

V současnosti se pro měření infračervených spekter využívá tzv. infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR). Tato metoda využívá k získání spektrálního záznamu matematickou metodu Fourierovy transformace. Po interakci se vzorkem se dopadající záření ze zdroje o intenzitě I_0 může částečně odrazit (I_R), může se rozptýlit (I_S), absorbovat vzorkem (I_A) a zbylá část záření vzorkem prochází (I_T), viz (obr. 1). Platí zde zákon o zachování energie (rovnice 1.1). [3]

$$I_0 = I_R + I_S + I_A + I_T \quad [\text{W}\cdot\text{m}^{-2}] \quad (1.1)$$



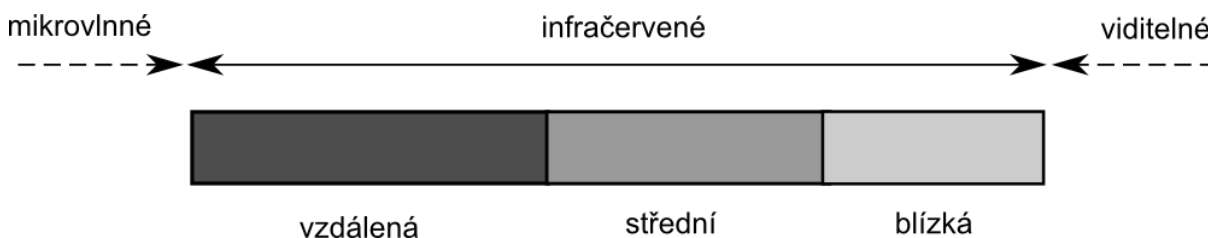
Obr. 1 Jednotlivé složky dopadajícího záření [3]

I_0 je celková intenzita dopadajícího paprsku, I_S intenzita rozptýleného záření, I_R intenzita odraženého záření, I_T intenzita procházejícího záření a I_A intenzita absorbovaného záření. Veškeré tyto složky jsou v jednotkách $[\text{W}\cdot\text{m}^{-2}]$ a lze je změřit pomocí detektorů umístěných ve správné pozici. V infračervené spektroskopii představuje nejdůležitější složku I_A , kde jednotlivé absorpce vlnových délek odpovídají vibračním stavům molekul vzorku, ze kterých lze stanovit jeho složení. Složku I_A nelze měřit přímo, avšak lze vyjádřit ze vztahu (1.1). U většiny komerčních spektrometrů je použit pouze jeden detektor pro měření hodnoty I_0 a jedné hodnoty z I_R , I_S a I_T . Zbylé složky je nutno potlačit k nule a výslednou intenzitu I_A dopočítáme dle tabulky 1. [3]

Tab. 1 Rovnice pro výpočet intenzity I_A

Měřená intenzita	Složky potlačené k nule	Rovnice	Technika
I_0, I_T	$I_R = I_S = 0$	$I_A = I_0 - I_T$	transmisní měření
I_0, I_R	$I_T = I_S = 0$	$I_A = I_0 - I_R$	reflexní měření
I_0, I_S	$I_T = I_R = 0$	$I_A = I_0 - I_S$	

Infračervená oblast je součástí spektra mezi oblastí viditelného a mikrovlnného záření. Infračervené záření dělíme podle vlnových délek do tří základních oblastí: blízké (NIR z angl. near infrared), střední (MIR z angl. middle infrared) a vzdálené (FIR z angl. far infrared) infračervené oblasti (obr. 2).



Obr. 2 Rozdělení oblastí infračerveného spektra [4]

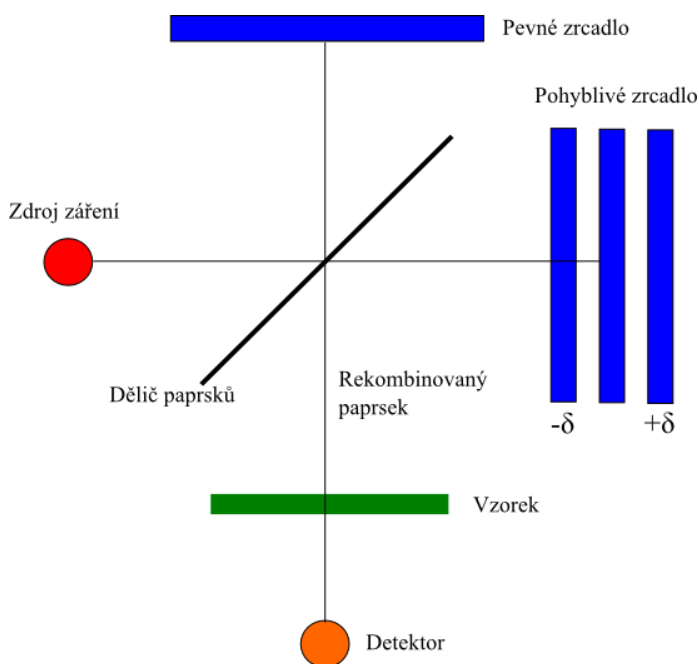
Blízká infračervená oblast se nachází mezi 12820 až 4000 cm^{-1} . Střední infračervená oblast se nachází mezi vlnovými délkami 4000 až 400 cm^{-1} a má největší význam pro určování a identifikaci chemické struktury. [4] Tato oblast je výhodná pro obor organické chemie. Pokud je infračervené záření absorbováno organickými molekulami, dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Pokud je vystavena organická molekula infračervenému záření a její energie odpovídá energii specifické molekulární vibrace, nastane absorpce. Nejvyšší

energetické vibrace mohou být na levé nebo pravé straně dle použitého programu v rozmezí hodnot od 4000 do 1500 cm^{-1} . Využívají se pro identifikaci funkčních skupin, například C=O, -OH, N-H, atd. Absorpční pásy v oblasti 1500 až 400 cm^{-1} jsou nazývány oblastí otisku prstu. K identifikaci neznámé analyzované látky se nejčastěji využívají digitalizované infračervené knihovny spekter, které jsou z části volně dostupné.

Vzdálené infračervené oblasti mezi vlnočty 400 až 33 cm^{-1} umožňují získání informací, jež jsou využity především při zkoumání struktury materiálu (např. tvar a dynamika krystalické mřížky) a analýze anorganických, organických i organometalických směsí, které obsahují atomy s hmotnostním číslem vyšším než 19. [5] Veškeré přístroje využívané v této oblasti mají speciální zdroje záření a optické materiály.

1.2 Infračervené spektroskopy s Fourierovou transformací

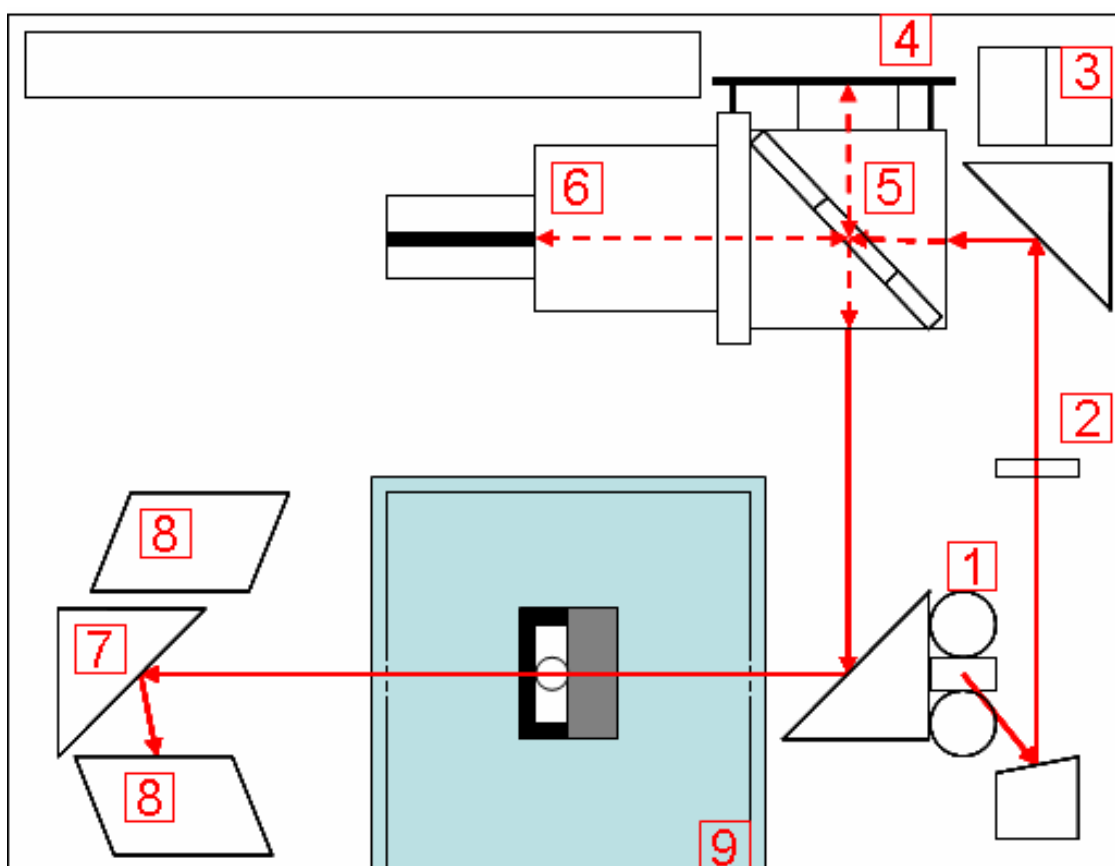
Základní součástí FT-IR spektrometru je Michelsonův interferometr (obr. 3), který se skládá ze tří prvků: dvou na sebe kolmých zrcadel – (pohyblivého a fixního), a děliče paprsků umístěného mezi zrcadly pod 45° úhlem. Úlohou děliče paprsků je přesně polovinu dopadajícího záření odrazit a druhou polovinu tohoto záření propustit. Odražený paprsek dopadá na fixní zrcadlo a prošlý paprsek na zrcadlo pohyblivé. Od zrcadel se paprsky dále odrazí a na děliči paprsků se vzájemně destruktivně nebo konstruktivně rekombinují, přičemž dochází k interferenci. Toto záření dále prochází od děliče paprsků přes vzorek do detektoru. Výsledné spektrum je následně vypočítáno z interference Fourierovou transformací. [4]



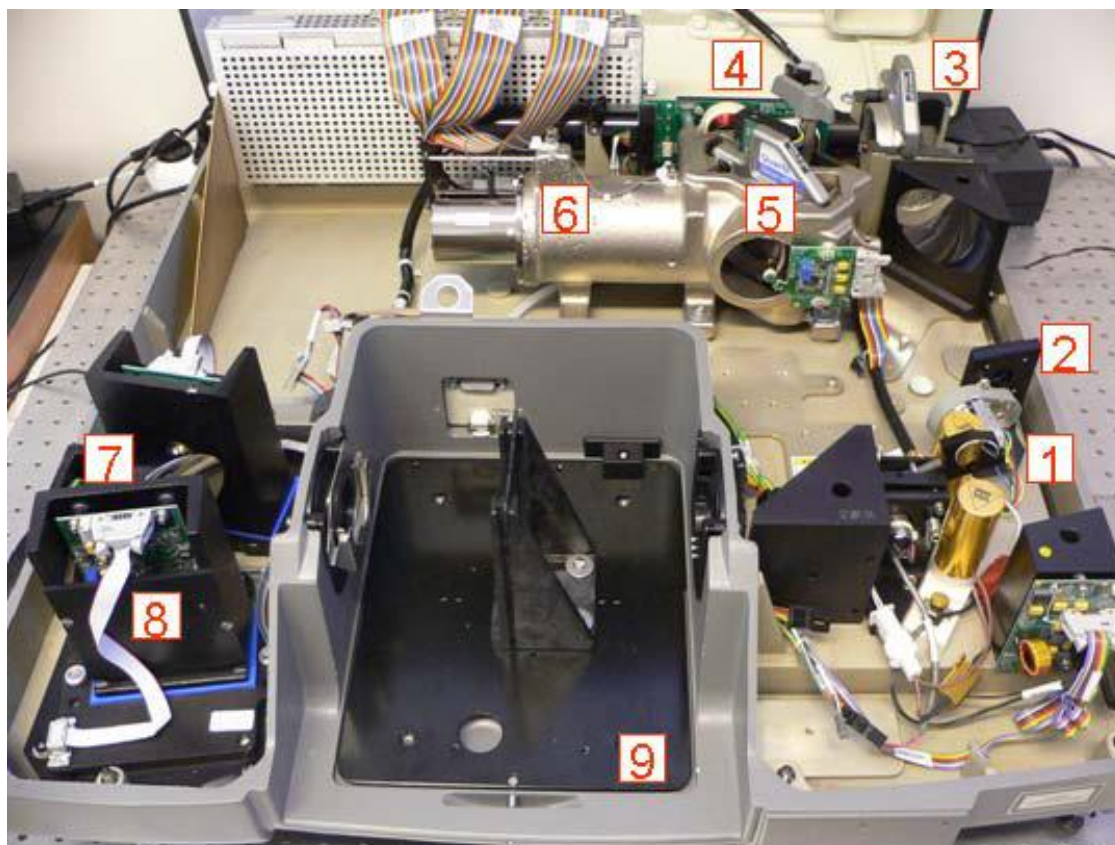
Obr. 3 Michelsonův interferometr [převzato z 4]

1.2.1 Měření transmise

Princip metody spočívá v průchodu dopadajícího infračerveného záření skrz pevný, plynný nebo kapalný vzorek. Měřené vzorky jsou umístěny do nástavce umožňujícího měření propustnosti označeného na (obr. 4-1 pod číslem 9). Jako zdroj záření slouží laser s velmi úzkou spektrální šířkou vyzařování. Paprsek poté projde přes clonu a odrazí se od pevného zrcadla na dělič paprsků, kde přesně polovina záření projde na pohyblivé zrcadlo (obr. 4-1 číslo 6) a druhá se odrazí na pevné zrcadlo (obr. 4-1 číslo 4). Paprsek se následně rekombinuje opět na děliči paprsků a prochází přes měřený vzorek. Poté projde přes otočné zrcadlo na detektor. Zjednodušený náčrt a fotografie odkrytého spektrometru Nicolet 6700 ukazuje cestu paprsku od laseru až po detektor (obr. 4-2).



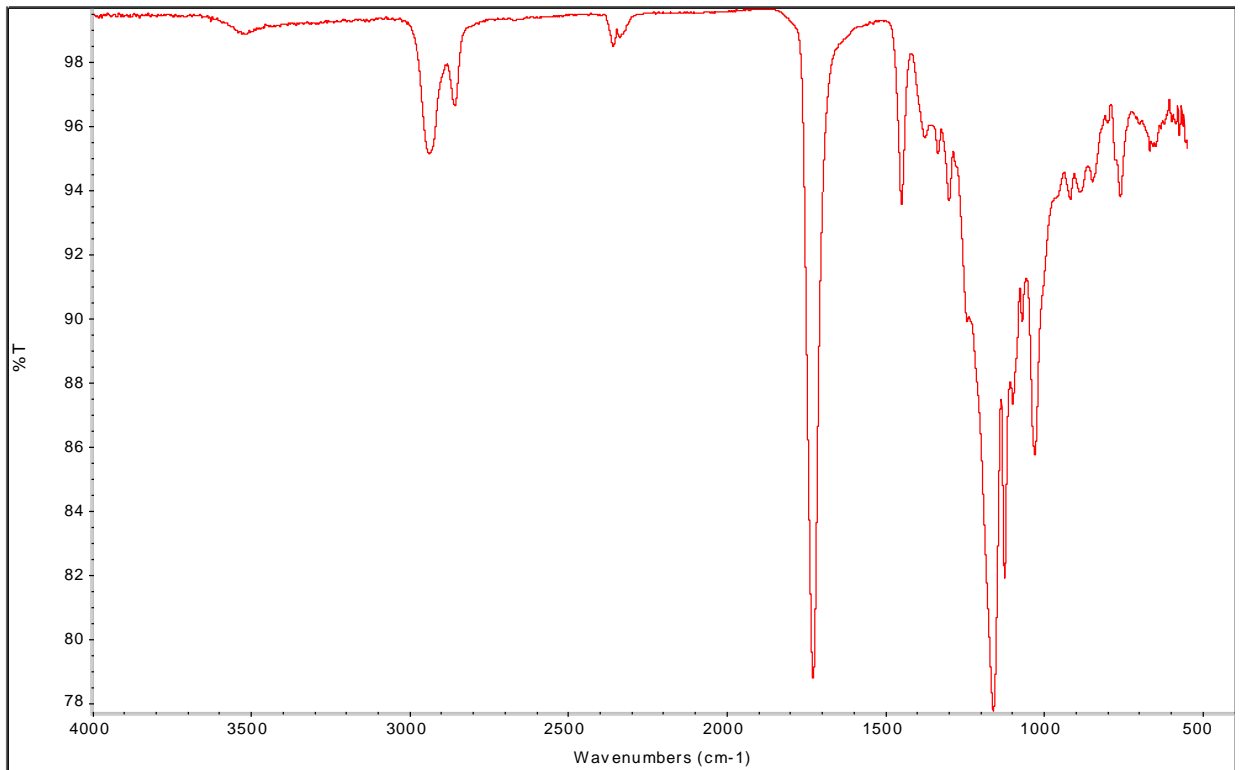
Obr. 4-1 FT-IR spektrometr Nicolet 6700, 1 – zdroj záření, 2 – apertura, 3 – nepoužívané beamsplitters, 4 – pevné zrcadlo, 5 – beamsplitter, 6 – pohyblivé zrcadlo, 7 – otočné zrcadlo, 8 – detektor, 9 – prostor pro vzorek [převzato z 6]



Obr. 4-2 FT-IR spektrometr Nicolet 6700, 1 – zdroj záření, 2 – apertura, 3 – nepoužívané beamsplittery, 4 – pevné zrcadlo, 5 – beamsplitter, 6 – pohyblivé zrcadlo, 7 – otočné zrcadlo, 8 – detektor, 9 – prostor pro vzorek [převzato z 6]

Infračervené záření je absorbováno organickými molekulami a přeměněno na energii molekulární vibrace. V infračervené spektroskopii je organická molekula vystavena infračervenému záření. Pokud energie záření odpovídá energii specifické molekulární vibrace, nastane absorpce. Typické infračervené spektrum pro pryskyřici LH198 znázorňuje (obr. 5) jako spektrum T transmitance, kde I_T představuje intenzitu záření propuštěného vzorkem a I_0 intenzitu záření vycházející ze zdroje. Vlnová čísla jsou vynesena na ose x, procento transmitance na ose y. Absorpce (obr. 6) je tedy prezentována tak, že nulová propustnost odpovídá 100 % absorpce světla při této vlnové délce. [7]

$$T = \frac{I_T}{I_0} [\%] \quad (1.2)$$



Obr. 5 Ukázka spektra transmitance

Každé infračervené spektrum vždy vychází ze závislosti energie na vlnové délce dopadajícího záření.

Infračerveným zářením je elektromagnetické záření o vlnové délce v rozsahu 760 nm – 0,1 mm.

Pro absorbovanou či emitovanou energii zavedl Planck vztah (rovnice 1.3), kde ΔE (J) znamená změnu energie systému, h Planckovu konstantu ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s) a frekvence ν (Hz) udává celkový počet cyklů záření uskutečněných za jednu sekundu.

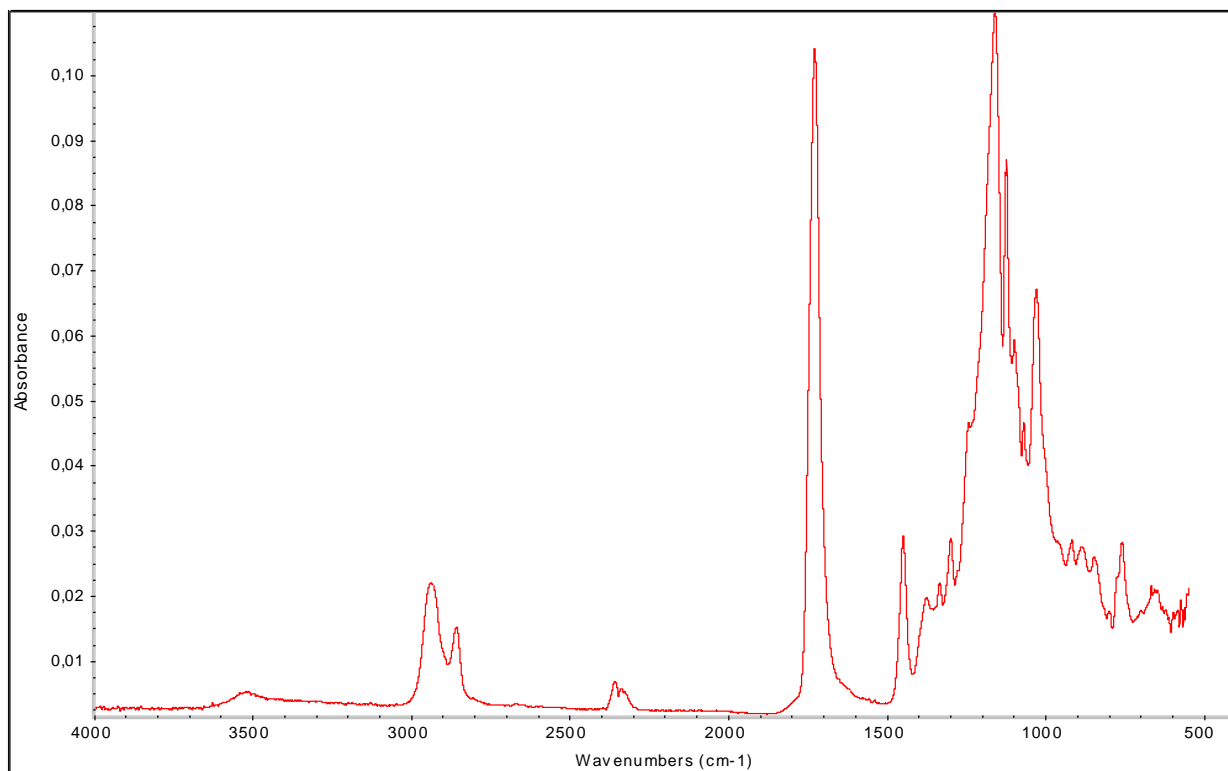
$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (1.3)$$

Dále platí rovnice 1.4 kde $\tilde{\nu}$ je vlnčet v cm^{-1} a λ vlnová délka jednoho kompletního cyklu v μm .

$$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{\lambda[\mu\text{m}]} \quad (1.4)$$

Absorbanci A lze vypočítat pomocí dekadického logaritmu převrácené hodnoty transmitance rovnice 1.5

$$A = -\log(T) \quad (1.5)$$



Obr. 6 Ukázka spektra absorbance

Pro měření v transmisním režimu je nutno vzorek připravit do formy tablety, která má již definovanou optickou dráhu. Tableta se vytváří lisováním měřeného vzorku a inertního materiálu KBr ve formě prášku. Ukázka tablety se nachází na (obr. 7), (obr. 8) zachycuje nástavec pro měření tablet.



Obr. 7 Tablety pro měření transmittance



Obr. 8 Nástavec pro měření spektrální závislosti transmitance
(v označeném místě se nachází měřený vzorek)

1.2.2 Metoda zeslabené totální reflektance ATR

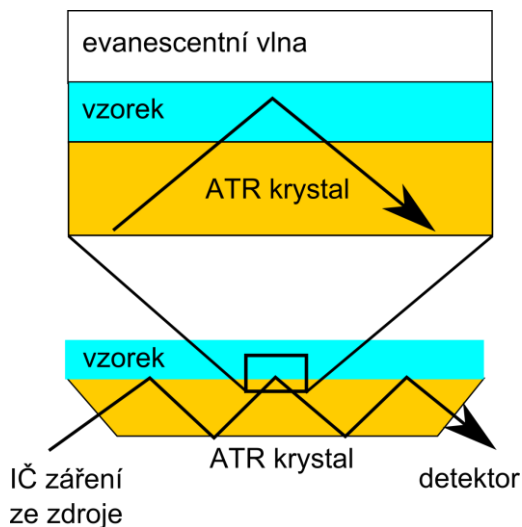
Tato technika vychází z principu násobného úplného odrazu záření na rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu. Infračervený paprsek je směřován na opticky hustý krystal s vysokým indexem lomu v určitém úhlu. Tato vnitřní odrazivost vytváří evanescentní vlnu, která se rozprostírá nad povrchem krystalu do měřeného vzorku. Tato vlna vyčnívá pouze několik mikrometrů ($0,5 \mu\text{m}$ až $5 \mu\text{m}$) nad povrchem krystalu, a proto musí být vzorek ve vynikajícím kontaktu s krystalem (obr. 9). Výsledná hloubka vniku záření evanescentní vlny do vzorku je definována vztahem 1.6, kde d_p je hloubka průniku do vzorku, λ je vlnová délka záření, Φ představuje úhel dopadu záření na fázové rozhraní a n_v a n_k jsou indexy lomu vzorku a krystalu. [8]

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_k \sqrt{\sin^2 \Phi_C - (n_v / n_k)^2}} \quad (1.6)$$

Aby došlo k úplnému vnitřnímu odrazu, musí být úhel dopadu větší než kritický úhel Φ_C , který je vyjádřen vztahem 1.7.

$$\Phi_C = \frac{1}{\sin\left(\frac{n_v}{n_k}\right)} \quad (1.7)$$

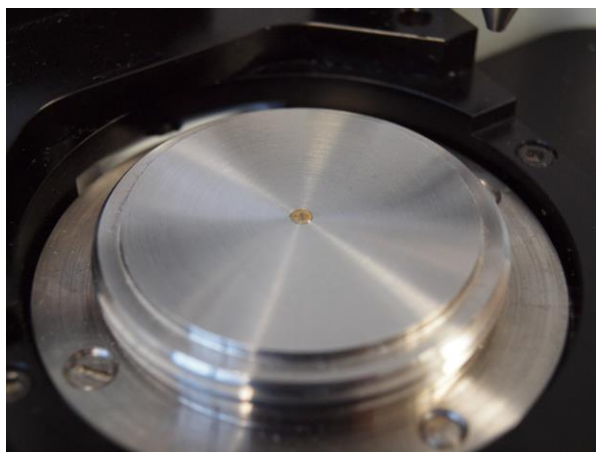
Z rovnice 1.6 vyplývá, že hloubka vniku závisí především na vlnové délce. S rostoucí vlnovou délkou záření se zvyšuje hloubka vniku.



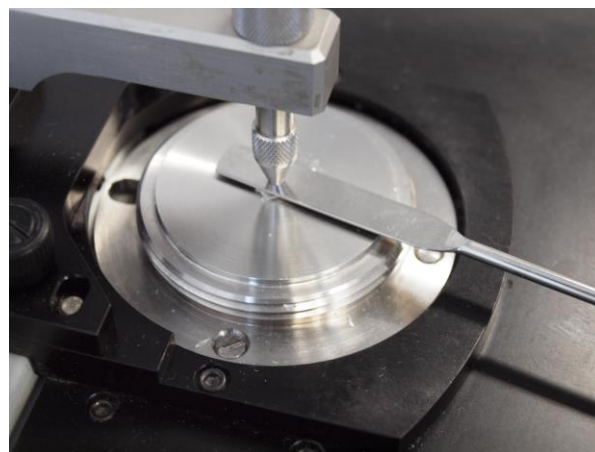
Obr. 9 Technika ATR a průnik evanescentní vlny [převzato z 8]

Index lomu krystalu musí být podstatně vyšší než index lomu měřeného vzorku, jinak nedojde k vnitřní odrazivosti. ATR krystaly mají typicky hodnoty indexu lomu mezi 2,38 a 4,01 při 2000 cm^{-1} . Krystal je ve tvaru lichoběžníkového hranolu umístěného v horizontálním uspořádání. Na krystal se přiloží vzorek nebo prášek ze vzorku, který se ještě přitlačí špachtlí pro dokonalý kontakt s krystalem (obr. 11). Pro výrobu ATR krystalu se používá nejčastěji ZnSe (obr. 10), Ge, KRS-5 (směs bromidu a jodidu thallného), Si nebo diamant. [8]

Pro měření infračervených spekter je nejrychlejší technika ATR, jež oproti transmisnímu měření vyžaduje minimální přípravu vzorku pro analýzu (není potřeba vyrábět tenké tablety).



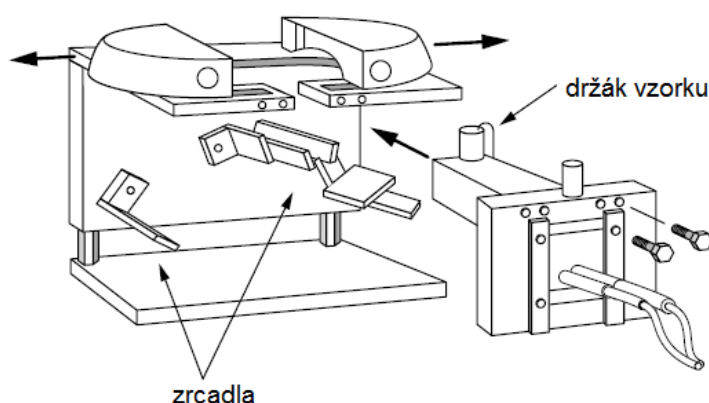
Obr. 10 ATR ZnSe krystal



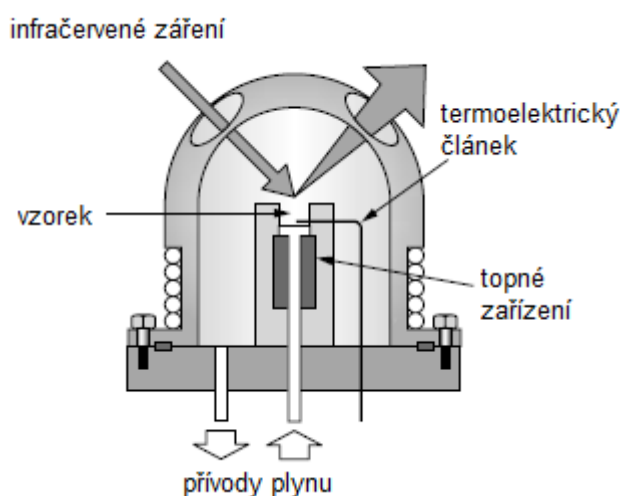
Obr. 11 Vzorek přitisknutý špachtlí

1.2.3 Technika DRIFT

Difuzní odrazivost je velmi citlivá povrchová analýza. Tato technika slouží pro analýzu pevných a práškových vzorků, které mají drsný povrch (např. papír, tkaniny). Reaktivní plyny mohou být zavedeny pomocí manipulačního plynu vakuovým systémem, nebo systémem průtoku plynu. DRIFT byl určen pro práci v obou režimech. Topné těleso v systému DRIFT lze použít pro ohřev vzorku v širokém rozsahu teplot. Na (obr. 12 a obr. 13) je vidět náčrtek přístroje DRIFT a schéma dómu. Mezi výhody této techniky patří jednodušší příprava vzorků, schopnost analýzy netransparentních vzorků a nepravidelných povrchů. Hlavní nevýhoda této metody spočívá v obtížnosti kvantitativních měření. Infračervený paprsek je zaměřen na řadu zrcadel, přes která dopadá na povrch vzorku. Difuzní záření se přes prášek oddělí od ostatního záření a přes zrcadlo je posláno do detektoru. U této metody lze vzorek podrobit různým plynným směsím, dosáhnout teploty 900 °C při atmosférickém tlaku nebo 400 °C při 1500 psi (100 bar) a měřit přímo teplotu vzorku. [9]



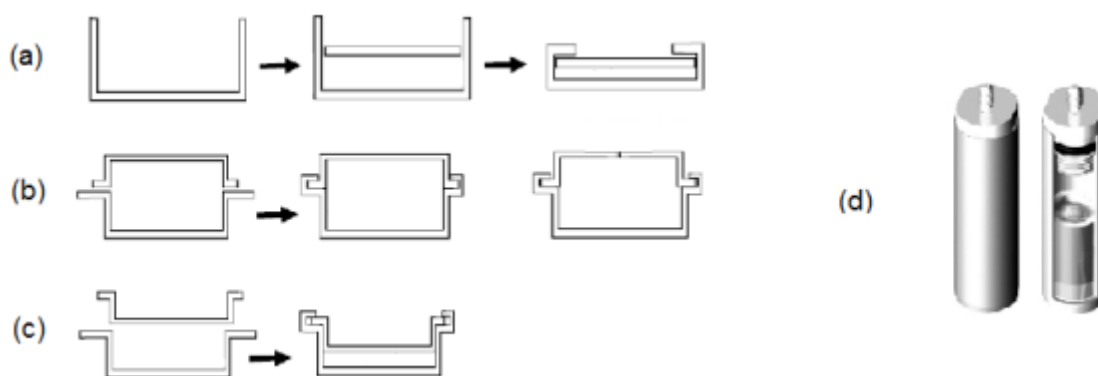
Obr. 12 Přístroj pro měření DRIFT [převzato z 9]



Obr. 13 Schéma dómu [převzato z 9]

1.2.4 Modulovaná diferenční skenovací kalorimetrie MDSC

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) se vyvinula z diferenční termické analýzy (DTA). DSC je schopna lineárně ohřívat nebo ochlazovat vzorek a měří rozdíl teplot či energie, kterou je potřeba dodat, aby vzorek a referenční látka měly stejnou teplotu. Mezi výhody DSC patří malá potřeba hmotnosti vzorku cca 3 – 10 mg. Dle předpokládaných vlastností měřené látky a druhu experimentu se volí různé druhy pánviček, které se odlišují tvarem a způsobem uzavření vzorku (obr. 14).



Obr. 14 Pánvičky a cely pro termické metody: (a) typická DSC pánvička a její uzavírání s víčkem, (b) hermeticky uzavřená DSC pánvička bez resp. s propíchnutým víčkem, (c) hermeticky uzavřená pánvička s obráceným víčkem, (d) vsádková cela pro měření micro-DSC, [převzato z 10]

DSC umožňuje stanovit důležité termodynamické parametry testovaných materiálů v teplotním intervalu -150 °C až $+700\text{ °C}$. Díky této metodě může být měřením stanovena teplota tání a krystalizace, teploty zesklnění, entalpie jednotlivých fyzikálních přechodů, hodnoty krystalinity a měrné tepelné kapacity. Dále může být metoda využita pro sledování kinetiky krystalizace, studium síťování nebo vytvrzování, hodnocení procesu degradace materiálů, posuzování tepelně-mechanické historie vzorků a řady dalších materiálových charakteristik. [11]

Při měření na DSC se jako reference používá skoro vždy prázdná pánvička. Kalibrace teploty se provádí na standardu se známou teplotou tání. Pro obor teplot $0 - 300\text{ °C}$ to bývá nejčastěji indium, lze však použít i cín nebo olovo. Pro zabránění reakcím vzorku se vzduchem probíhá měření nejčastěji v dusíkové atmosféře. Metodu DSC lze dále rozdělit na DSC s tepelným tokem (heat flux DSC) nebo na DSC s kompenzací příkonu (power compensation DSC).

DSC s tepelným tokem měří rozdíl teplot mezi vzorkem a referencí pomocí měření rozdílu termoelektrických napětí jednotlivých termočlánků. Vzorek i reference se nachází

na samostatných teplotních čidlech v jedné kalorimetrické celi a jsou spojeny tepelným mostem. Výsledkem měření je závislost tepelného toku na teplotě. [10]

DSC s kompenzací příkonu měří energii, která je nutná pro kompenzaci teplot mezi vzorkem a referencí. Vzorek a reference jsou kontinuálně ochlazovány nebo ohřívány dle nastaveného teplotního programu. Pokud dojde k tání vzorku (endotermický děj), začne teplota cely vzorku zaostávat oproti teplotě referenční cely, a proto musí být rozdílná energie dodána. Pokud dojde ve vzorku k exotermickému ději (krystalizace), je do jeho cely dodáváno méně energie, aby došlo k vyrovnání teplot s referencí. Základem konstrukce DSC s kompenzací jsou dvě samostatné kalorimetrické cely, jedna pro pánvičku s referencí, druhá pro vzorek. [10]

Teplotně modulovaná MDSC zahrnuje skládání nelineárních sinusových modulací teploty na rozdíl od klasické lineární rychlosti u DSC. Teplotní režim ohřev/chlazení je řízen rovnicí 1.8. Kde T_0 (K) je počáteční teplota, B ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$) rychlost ohřevu/chlazení, t (min) je čas, A_T (+/- K) značí amplitudu teplotní modulace a ω (s^{-1}) je frekvence modulace. [26]

$$T(t) = T_0 + Bt + A_T \sin(\omega t) \quad (1.8)$$

Tepelný tok je složen ze dvou částí - způsobený jednak ohřevem vzorku a jednak probíhajícím fázovým přechodem. DSC je však schopno měřit pouze jejich sumu. MDSC může tyto dvě složky oddělit. První složkou je tepelná kapacita, druhou komponenta tvořená probíhajícím fázovým přechodem. Nejedná se o techniku přímo související s FT-IR, ale byla použita jako srovnávací metoda experimentu a proto je zde ve stručnosti uvedena.

1.3 Molekulární vibrace

Infračervená spektroskopie je založena na teorii molekulových vibrací. Molekula obsahuje dva nebo více atomů a vzdálenost mezi nimi je dána interakcí vnějších atomů. Vzdálenost určuje součet všech sil mezi atomy. Energie vibrací je kvantována, a proto může mít pouze určité hodnoty popsané kvantovými čísly.

Elektromagnetické záření představuje periodicky se měnící elektrické a magnetické pole, jejichž vektory jsou navzájem kolmé. Průběh této změny lze popsat rovnicí (1.9) kde y znamená velikost vektoru složky elektrického či magnetického záření. A je její maximální amplituda, ν frekvence záření a t čas, po který se záření pohybuje.

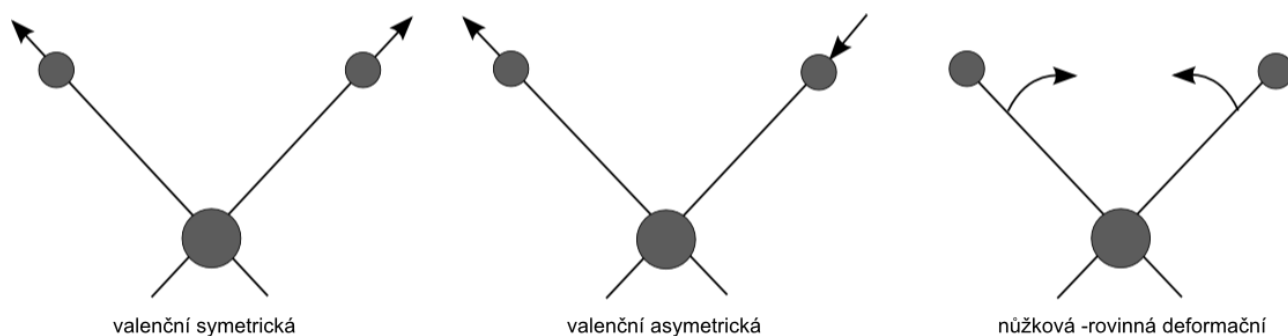
$$y = A (\sin)2\pi\nu t \quad (1.9)$$

Energie je součtem energie elektronů, vibrační energie a rotační energie a popisuje ji rovnice (2.0).

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (2.0)$$

Pro popis vibračních a rotačních hladin se využívají zjednodušené teoretické modely. Každý atom má při pohybu celkem tři stupně volnosti, ty odpovídají pohybům podél tří os kartézského souřadnicového systému (osy x, y a z). Polynomické molekuly s n atomy mají celkem 3N stupňů volnosti a vykonávají translační, rotační a vibrační pohyb, každý se třemi stupni volnosti. Při translačním pohybu se celá molekula přesouvá na novou pozici, u rotačního pohybu se molekula otáčí pouze kolem svého těžiště. Poslední pohyb, který může molekula vykonávat, je pohyb vibrační, přičemž se pohybují jednotlivé atomy v molekule vůči sobě.

Existují dva základní typy molekulárních vibrací - valenční a deformační. Při valenčních vibracích se mění délka vazby (vzdálenost jader), zatímco u deformačních vibrací se mění vazebný úhel a vzdálenost jader zůstává nezměněna. Valenční vibrace se dále dělí na symetrickou a nesymetrickou. Deformační typ vibrace lze dělit na rovinnou a mimorovinnou. Molekula vody má nelineární molekulu, a proto obsahuje dohromady tři základní vibrace. Symetrická, asymetrická a nůžková – rovinná deformace znázorněná na (obr. 15). [12, 13]



Obr. 15 Valenční a deformační vibrace molekuly H_2O

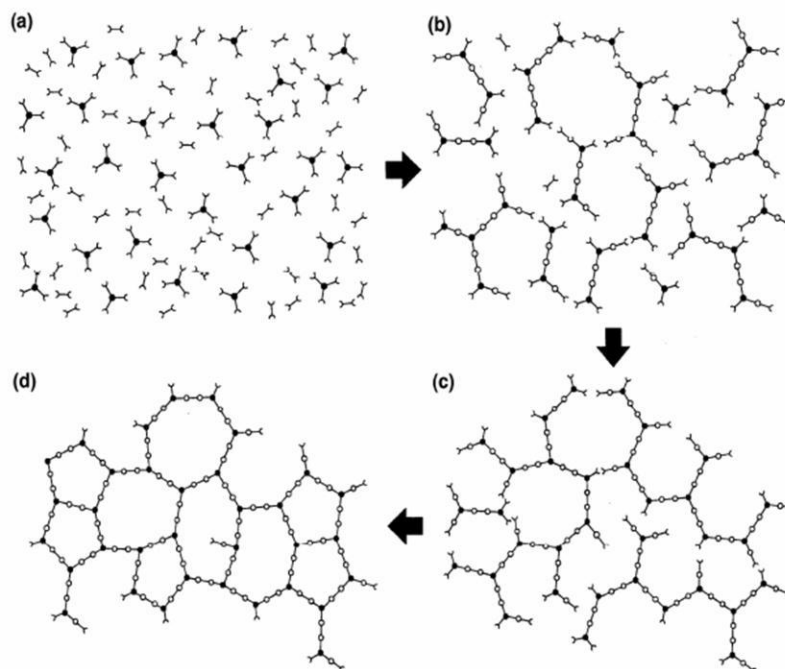
Maximální počet vibrací molekuly je určen počtem stupňů volnosti. Největší absorpci energie způsobují vibrace zobrazené jako spektrální pás v infračerveném spektru.

2 PROCES VYTVRZOVÁNÍ REAKTOPLASTICKÝCH PRYSKYŘIC

Mezi reaktoplastické pryskyřice se řadí epoxidové pryskyřice, nenasyčené polyestery, vinylsterové pryskyřice, fenolitické pryskyřice, polyimidy, bismaleimidy, melaminy a silikony. Dle způsobu použití jsou dělena na lepidla, licí pryskyřice a nátěrové hmoty. [14]

Vytvrzení se provádí smícháním reaktoplastické pryskyřice s tzv. tvrdidlem, což jsou látky schopné reagovat s epoxidovými nebo hydroxylovými skupinami přítomnými v pryskyřici. Tvrdidla se povětšinou stávají součástí sítě, která vytvrzováním vzniká, nebo pouze iniciují polymeraci epoxidových skupin a vzniklá síť je složena pouze ze segmentů epoxidové pryskyřice. Při vytvrzování u reaktoplastických pryskyřic dochází k procesu síťování, díky němuž dojde k trvalému vytvrzení polymeru. Tento proces je většinou aktivován teplem a je nezvratný, proto jsou tyto pryskyřice ve starší literatuře označovány jako termosety. Kromě tepla může být síťování iniciováno také zářením či působením různých katalyzátorů, a proto se pro termosety využívá novější označení reaktoplastické pryskyřice. Při procesu vytvrzování epoxidových pryskyřic dochází k chemickým reakcím převádějícím nízkomolekulární, tavitelné a rozpustné epoxidové monomery a oligomery na nerozpustné a netavitelné polymery. Proces vytvrzení je znázorněn na (obr. 16). [15] Při vytvrzování epoxidových pryskyřic se zvětšuje molekulární hmotnost až po bod gelace, následně podíl solu klesá a stoupá podíl gelu. Nekonečná struktura se poprvé v systému objevuje v bodě gelace, který je charakteristický pro všechny síťovací reakce (projevuje se vizuálně ztrátou tekutosti nebo přítomností nerozpustného podílu – gelu).

Proces síťování je ovlivněn z velké části chemickými faktory, dále vzájemným poměrem funkčních skupin, jejich reaktivitou a koncentrací. Mohou být brány v úvahu i fyzikální faktory, které mají vliv na zdánlivou reaktivitu funkčních skupin. Jedná se o difuzní řízení vytvrzovací reakce začínající v tu chvíli, kdy systém při vytvrzování přechází skelnou oblastí. [16]



Obr. 16 Zjednodušené dvourozměrné schéma procesu vytvrzení reaktoplastu. (a) Monomery a oligomery. (b) Proces růstu a větvení při zvyšování viskozity. (c) Gelový stav za nevratným bodem gelace. (d) Plně vytvrzený reaktoplast. [Převzato z 15]

2.1 Druhy reaktoplastických pryskyřic

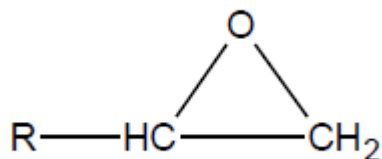
2.1.1 Nenasycené polyesterové pryskyřice

Pod pojmem nenasycené polyesterové pryskyřice jsou označovány roztoky lineárních nenasycených polyesterů v monomerech, které polymerizují řetězovým mechanismem, většinou ve styrenu. Jsou připravovány polykondenzací směsi nenasycených a nasycených dikarboxylových kyselin, případně anhydridů, s dioly. Nenasycené polyesterové pryskyřice jsou nejčastěji používány v odvětví výroby kompozitů, mají dobře vyvážené mechanické, elektrické a chemické vlastnosti. Navíc mohou být vyrobeny přidáním určité složky jako ohnivzdorné nebo samozhášivé. Většinou se používají při výrobě v kombinaci se skelnými výztužemi. [17]

2.1.2 Epoxidové pryskyřice

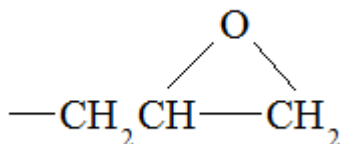
Epoxidové pryskyřice jsou sloučeniny, které obsahují v molekule více než jednu epoxidovou (oxiranovou) skupinu (obr. 17). Tyto skupiny jsou velice reaktivní díky energeticky bohatému a otevírajícímu epoxidovému kruhu. Při vytvrzování se neuvolňují

žádné výpary a dochází pouze k velmi malému smrštění. Epoxidové pryskyřice mají výbornou adhezi na kovy, dřevo, sklo a mnoho dalších materiálů. [18]

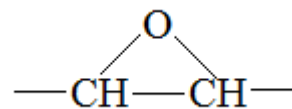


Obr. 17 Epoxidová (oxiranová) skupina

Epoxidové pryskyřice jsou většinou bezbarvé nebo nažloutlé. Lze je rozdělit na dvě skupiny – první obsahující glycidylové (2,3 - epoxypropylové) skupiny (obr. 18) vyrobené pomocí reakce epichlorhydrinu s vhodnými přísadami a druhou obsahující epoxidové skupiny připravené epoxidací nenasycených sloučenin (obr. 19). [19]



Obr. 18 Glycidyllová skupina



Obr. 19 Epoxidová skupina

2.1.3 Vinylesterové pryskyřice

Vinylesterové pryskyřice jsou silnější než pryskyřice polyesterové a levnější než epoxidové. Nabízejí lepší odolnost proti absorpci vlhkosti oproti polyesterovým pryskyřicím.

2.1.4 Fenolické pryskyřice

Téměř před sto lety byl objeven čistě syntetický polymer – fenolformaldehydová pryskyřice, nazývána bakelit. Nejvíce využívaný byl bakelit ve 20. až 30. letech, především pro svou vynikající tepelnou odolnost. Bakelit patří do skupiny reaktoplastů, polymerů, které vytvářejí trojrozměrnou prostorovou síť až při tvarování. Později ve 30. letech byl objeven nový typ plastů, tzv. termoplasty se schopností opakovaně ohřevem měknout a ochlazením tuhnut, které postupně vytlačily bakelit z většiny aplikačních oblastí. [20]

Dnes jsou fenolické pryskyřice využívány jako základ lepidel pro laminování dřeva. Zhruba 60 % kompletní produkce fenolických pryskyřic je používáno k výrobě překližky

a laminovaných papírových panelů, dále nachází tato pryskyřice uplatnění při výrobě brzdových destiček a dalších frikčních součástí, ve kterých tvoří fenolická pryskyřice pojivo (např. brusné kotouče). [20]

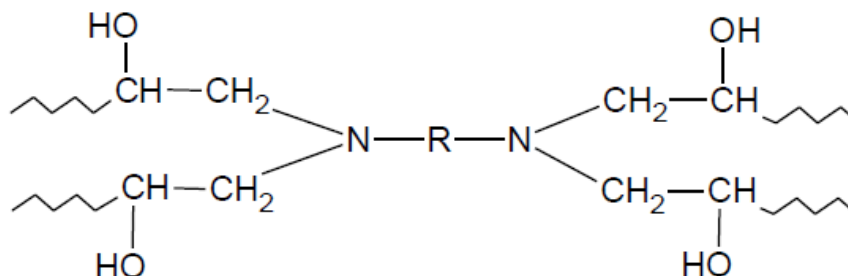
2.2 Vytvrzování epoxidových pryskyřic

Vytvrzení epoxidových pryskyřic se provádí díky tvrdidlům, které jsou schopny reagovat s epoxidovými nebo hydroxylovými skupinami přítomnými v pryskyřici, takže se postupně stávají součástí sítě, která vytvrzováním vzniká. Dále jsou tvrdidla látky, které pouze iniciují polymeraci epoxidových skupin a vzniklá síť je složená pouze ze segmentů epoxidové pryskyřice. Některá tvrdidla umožňují oba typy polyreakcí (homopolymerace a polyadice), které probíhají současně. Ve vzniklé síti jsou přítomné obě struktury vedle sebe. Použité tvrdidlo určuje rychlost vytvrzování a vlastnosti vytvrzené pryskyřice, zpravidla také ovlivňuje teplotu vytvrzování. Vzorec vytvrzené epoxidové pryskyřice je znázorněn na (obr. 20). [21]

Epoxidové pryskyřice lze vytvrzovat několika různými způsoby:

- polyadici probíhající na epoxidových skupinách,
- polykondenzací probíhající na přítomnosti hydroxylových skupinách,
- polymerací epoxidových skupin.

Největší význam má vytvrzování polyaminy a anhydridy polykarboxylových kyselin. [19]



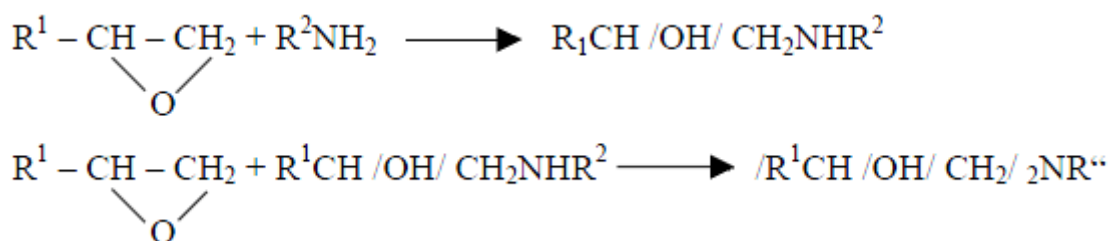
Obr. 20 Strukturální vzorec vytvrzené epoxidové pryskyřice [22]

2.2.1 Vytvrzování polyaminy

Vytvrzování epoxidů urychlují látky obsahující hydroxylovou skupinu, které napomáhají rozštěpit epoxidovou skupinu a mohou přednostně reagovat s aminy. Mnoho látek může síťování zpomalit, největší retardační efekt mají akceptory atomu, jako estery, ketony a ethery. [22]

Vytvrzování polyaminy způsobí konkurenční reakci, kde nejprve vznikne sekundární amin s hydroxylovou skupinou, poté reaguje s další epoxidovou skupinou při vzniku terciálního aminu. Ten již neobsahuje žádný aktivní vodík a občas pouze katalyzuje polymeraci epoxidové skupiny samotné. [21]

Reakce vytvrzení epoxidu polyaminem je znázorněna na (obr. 21).



Obr. 21 Reakce vytvrzování epoxidu polyaminem

Uvedená polymerace epoxidové skupiny za přítomnosti aminů je adicí epoxidové skupiny na skupinu –OH reakčního produktu v uvedených rovnicích. [21]

Pro zesíťování materiálu je potřeba, aby použitý amin měl v molekule minimálně 3 aktivní atomy vodíku. Epoxidové pryskyřice se za normální teploty vytvrzují pomocí cykloalfatických a alifatických polyaminů, přičemž reakční rychlost je ve středu větší než na počátku. Vzrůst reakční rychlosti je způsoben katalickým vlivem vznikajících hydroxylů. Nejčastěji se využívají diethylentriamin, dipropylentriamin, triethyltetramin, směs 2,2,4-a 2,4,4-trimethylhexamethyldiaminu, isoforondiamin, n-aminoethylpiperazin a další cykloalfatické diaminy. [19, 21]

- Diethylentriamin

Diethylentriamin patří do skupiny polyaminů a používá se jako vhodné tvrdidlo pro vytvrzování epoxidových pryskyřic při nízkých pokojových teplotách. Toto tvrdidlo ale není v mnoha zemích povoleno, jelikož vytvrzený produkt může být velice dráždivý. U nás však k zákazu nedošlo. [22]

2.3 Dělení dle teploty vytvrzování

Epoxidové pryskyřice mohou být vytvrzovány při pokojové teplotě, nebo při vyšších teplotách dle použitého tvrdidla. U epoxidových pryskyřic vyráběných firmou 5M většinou záleží na teplotě, která je použita při dotvrzení. Pokud se zvýší teplota dotvrzení, zvětší se i teplota skelného přechodu. Např. epoxidové pryskyřice značky LETOXIT pro leteckou výrobu typu PR227 je potřeba vytvrzovat po 24 h při pokojové teplotě (20 – 25 °C) a následně dotvrdit po dobu 15 h při teplotě 50 – 60 °C. LETOXIT PR 108 a tvrdidlo LETOXIT EM 309 je potřeba vytvrzovat 2 h při 80 °C a 5 h při 135 °C, dotvrzení poté probíhá při teplotě 18 – 30 °C. Pryskyřici LH 198 je doporučeno vytvrzovat za zvýšené teploty, a to v cyklu 1 h při 70 °C a 2 h při 150 °C. Teplota vytvrzení je zpravidla určena použitým tvrdidlem.

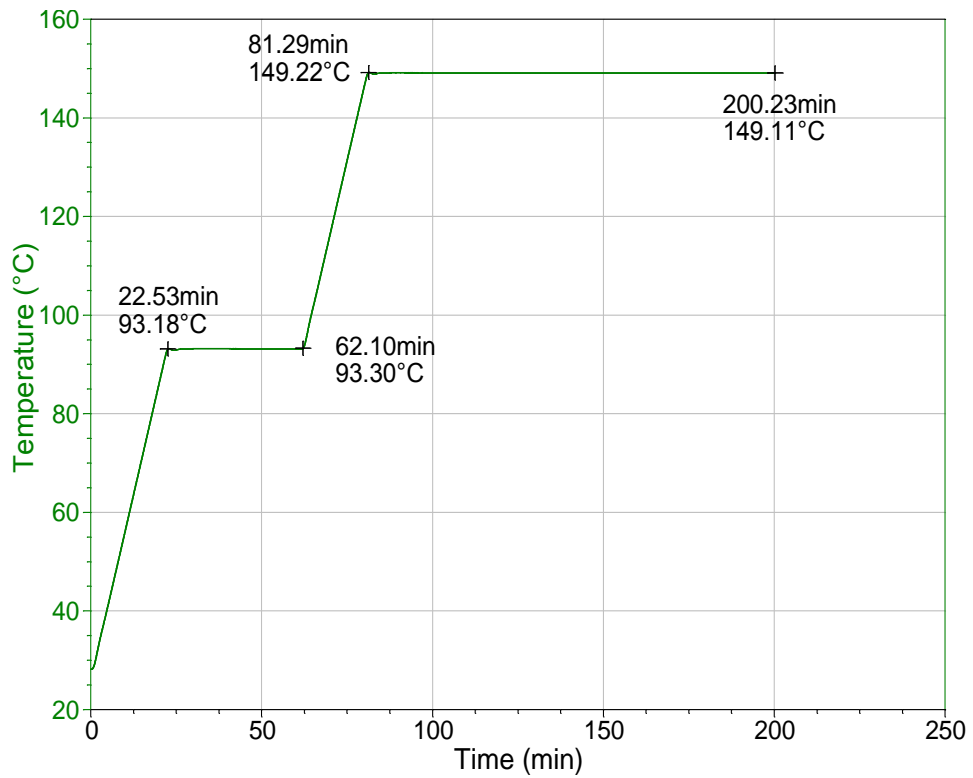
Nejdůležitější skupinou tvrdidel jsou anhydridy polykarboxylových kyselin. Vytvrzování probíhá za teplot 100 – 200 °C po dobu několika hodin, obdobně jako při použití fenolických a aminických pryskyřic.

3 ANALÝZA REAKTOPLASTICKÉ PRYSKYŘICE

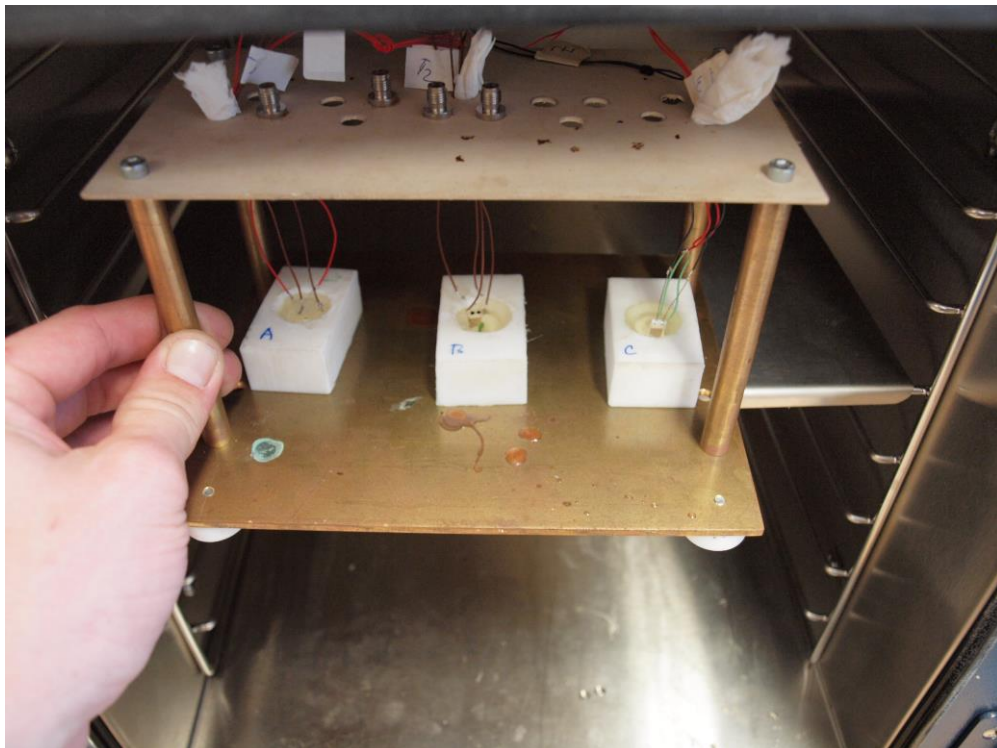
Cílem experimentu bylo zjistit stupně vytvrzení epoxidové pryskyřice. Pro přípravu vzorků byla použita pryskyřice typu LETOXIT LH198, která se vytvrzuje za zvýšené teploty. Jedná se o dvousložkovou laminační směs bez plnicích látek, určenou pro laminování materiálů ze skleněných, uhlíkových nebo kevlarových vláken. První složkou je nevytvrzená pryskyřice, připomínající bezbarvou až nažloutlou kapalinu, která má měrnou hmotnost 1,10 - 1,15 g/cm³, druhou složkou je tvrdidlo, které barvou odpovídá nažloutlé kapalině s měrnou hmotností 0,94 – 1,00 g/cm³. Tyto složky se mísí v poměru 100 hmotnostních dílů první složky a 90 hmotnostních dílů druhé složky. Předepsaný míšící poměr je nutno dodržet s přesností 1 %. Optimální teplota pro zpracování namíchané směsi je v rozmezí teplot 20 – 25 °C, při vyšší použité teplotě se zkracuje její životnost. Technický list LETOXIT LH198 se nachází v příloze. Analýza procesu vytvrzování byla ověřena dvěma experimenty. [23]

3.1 Příprava vzorků

Příprava vzorků začala promísením nevytvrzené pryskyřice s tvrdidlem, bylo potřeba dodržovat přesně stanovené poměry. Následně se pryskyřice přelávala do předem připravených nádobek. Vytvořilo se postupně 15 vzorků, které byly částečně z nevytvrzené pryskyřice a z pece byly odebírány v určitých časových intervalech, tyto intervaly se lišily, v okolí skelného přechodu činily přibližně 2 minuty, poslední vzorek byl odebrán z pece po 2 hodinách. Režim vytvrzování probíhal podle stanoveného teplotního programu (obr. 22). Přesně byly vzorky odebírány po 10, 20, 30, 40, 45, 48, 49, 50, 52, 55, 60, 65, 75, 95 a 110 minutách. Vzorky bylo nutné z pece vytahovat v co nejkratším časovém intervalu, aby v peci zůstala konstantní teplota. Jelikož se u vzorků sledovala impedance a zároveň aktuální teplota pryskyřice, bylo potřeba smáčet čidla přímo ve vzorku při vytvrzování (obr. 23).



Obr. 22 Vytvrzovací program



Obr. 23 Čidla pro měření teploty a impedance

Pro zamezení dosíťovacích reakcí, byly vzorky po vyjmutí z pece prudce zchlazeny kapalným dusíkem (obr. 24).

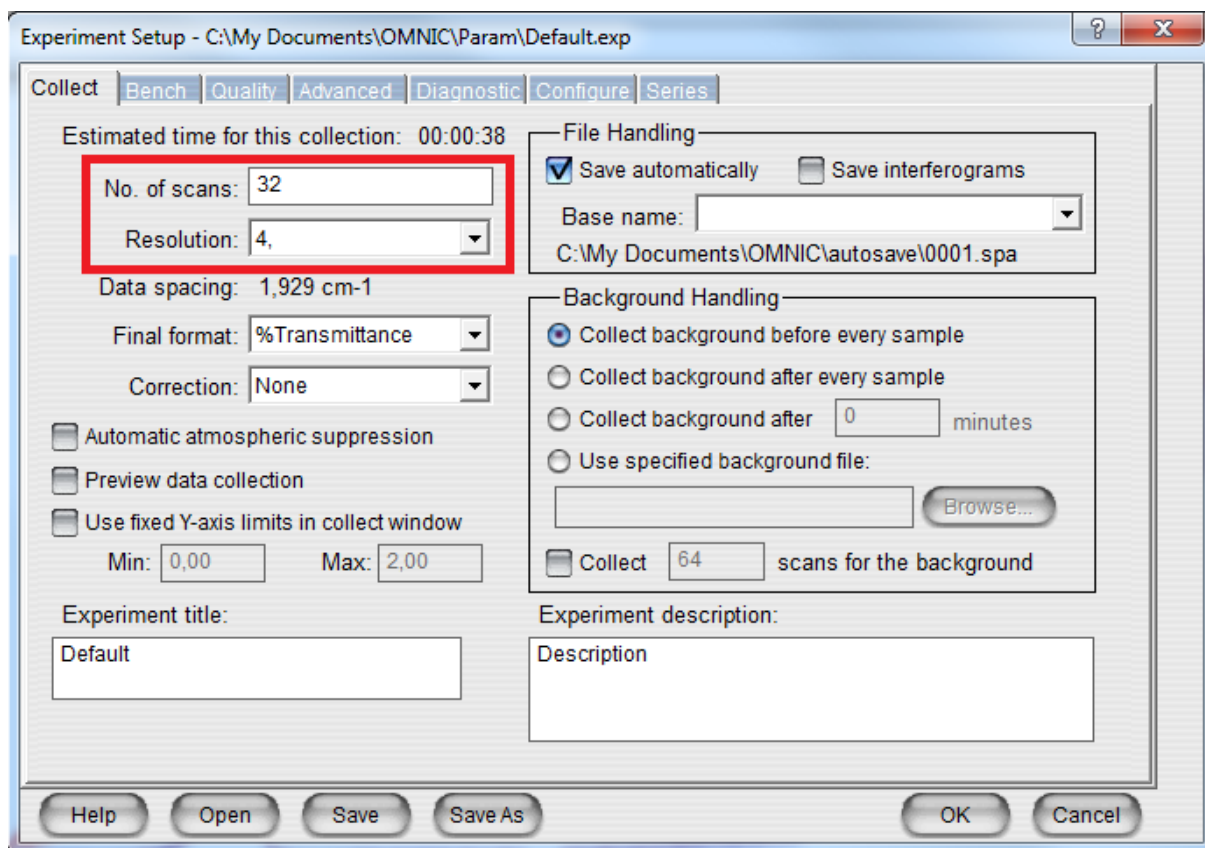


Obr. 24 Prudké chlazení vzorků tekutým dusíkem

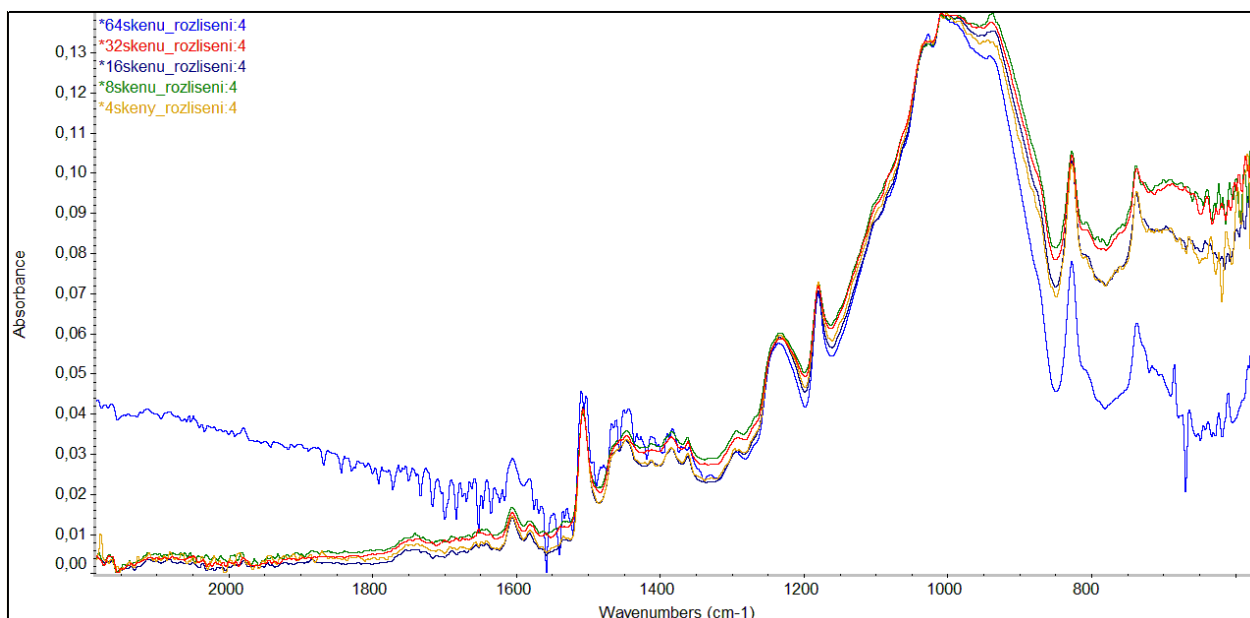
3.2 Optimalizace měření

Infračervená spektra byla měřena v oblasti $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Optimalizací procesu měření byly zjištěny nejvhodnější parametry rozlišení 4 a počet skenů 32. Pro porovnání jsou uvedeny i průběhy s různými parametry (obr. 26 a obr. 27). Nastavení počtu skenů či rozlišení je uvedeno na (obr. 25). Dále je nutné při výměně ATR krystalu za nástavec pro měření v transmisním režimu provést samostatnou diagnostiku spektrometru NICOLET, při které se zkalibruje laser.

Před každým měřením je nutno změřit pozadí (tzv. background). Pokud se pozadí před samostatným měřením nezměří, jsou u výsledných IČ spekter velké odchylky. Jako pozadí je označeno aktuální spektrum prostředí na krystalu, které se odečítá od spektra vzorku, a tím se částečně eliminují vlivy prostředí. Měření pozadí musí zajistit např. odečtení CO_2 v místnosti. Při měření by měly být v místnosti dodrženy konstantní podmínky.

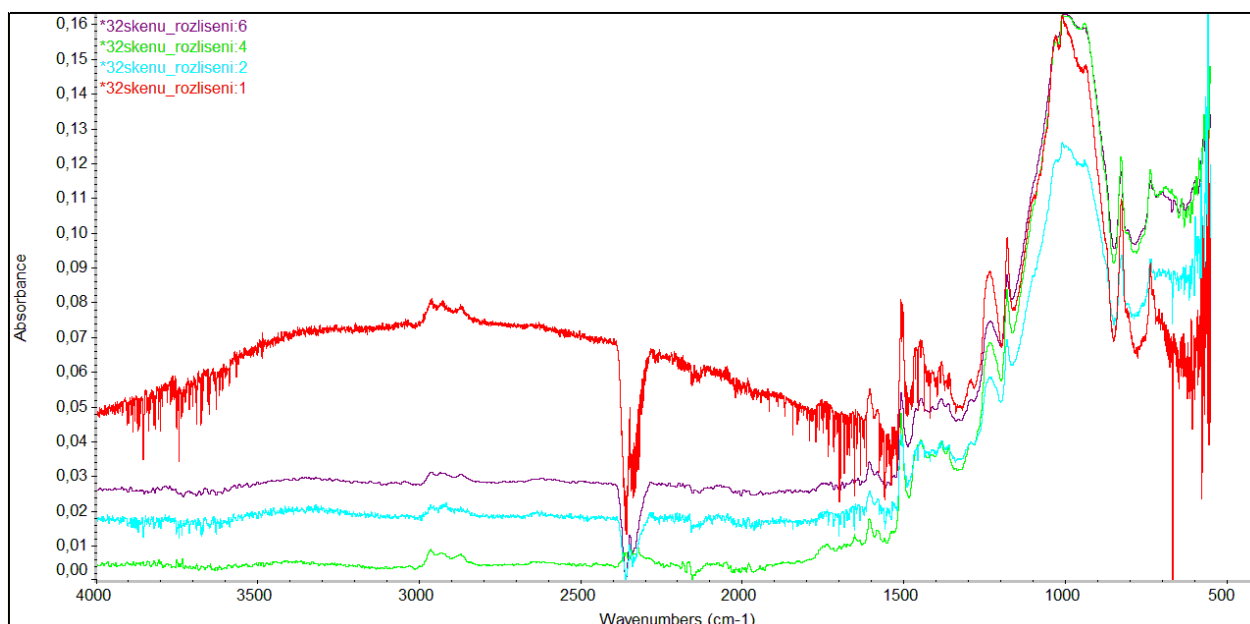


Obr. 25 Ukázka nastavení počtu 32 skenů s rozlišením 4



Obr. 26 Různý počet skenů s rozlišením 4 cm⁻¹, zobrazeno ve fullscale¹

¹ Všechna zobrazená spektra se roztáhnou přes celé spektrální okno, zůstávají ale v rozdílných rozsazích osy Y, tzn. že jednotky na ose Y platí vždy pouze pro aktivní spektrum.



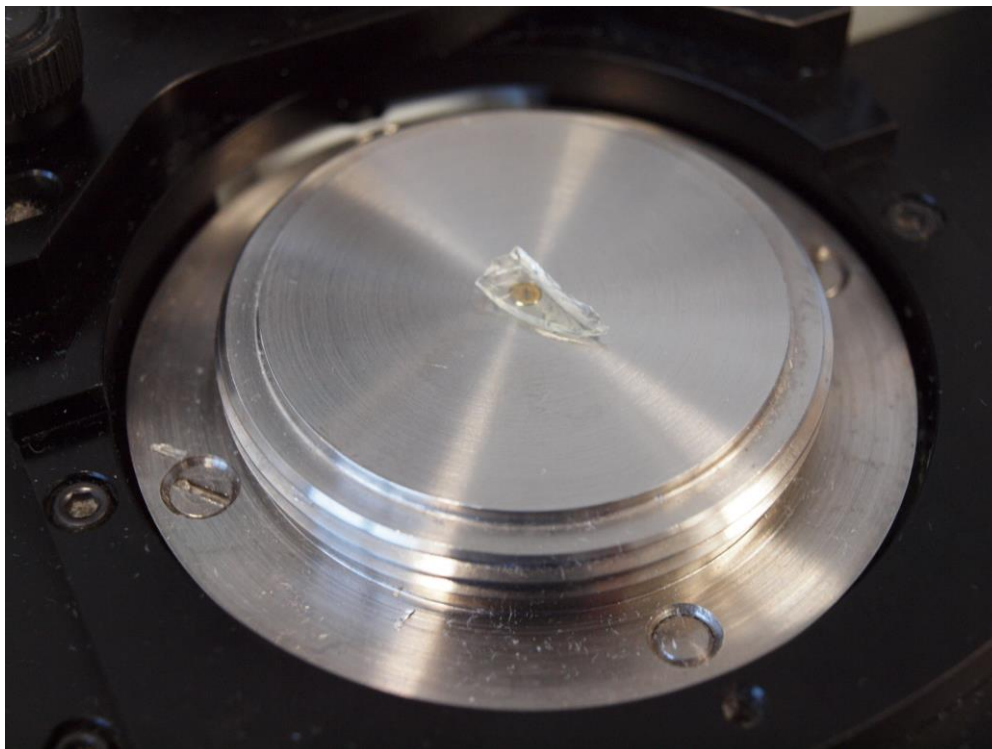
Obr. 27 Různé rozlišení s počtem 32 skenů, zobrazeno ve fullscale

3.3 Měření vzorků

Vzorky byly měřeny pomocí metody totální zeslabené reflektance (ATR) a pro ověření tohoto měření následovalo měření teploty skelného přechodu pomocí modulované diferenční skenovací kalorimetrie. Základní principy těchto technik byly vysvětleny v úvodu této práce.

3.3.1 Měření na ATR krystalu

Vzorky byly naškrábány nebo rozlomeny na malé části, které musely pokrýt celý povrch krystalu (obr. 28). Při každém měření se muselo dbát na to, aby vzorek dokonale přiléhal ke krystalu, a udržovat ZnSe krystal v dokonalé čistotě. Poté se změřila střední infračervená oblast, která odpovídá 4000 – 400 cm⁻¹. Pro každou úroveň vytvrzení se měřily 3 vzorky, následně byla výsledná spektra jednotlivých úrovní zprůměrována do jednoho spektra pro každou úroveň pomocí softwaru OMNIC.



Obr. 28 Technika ATR, ZnSe krystal s kouskem vzorku

3.3.2 Měření transmise

Měření transmise využívá tenkých tablet již vyobrazených v první kapitole této práce. Z jednotlivých vzorků je potřeba naškrábat špičkou nože cca 6 mg prášku, následně se naškrábaný materiál musí prosít na sítu o průměru děr 160 mikronů.

Po odstranění velkých kusů vzorku smícháme 3 mg prosetého vzorku se 160 mg bromidu draselného KBr, následně je směs uzavřena do vibračního mlýnku (obr. 29) a po 18 s mleta. Výsledný homogenizovaný prášek se rovnoměrně rozprostře do vakuového lisu (obr. 30).

Vakuový lis se vloží do hydraulického lisu a po dobu 30 s se lisuje za vakua při tlaku 30 N a při 60 N po dobu 15 s. Následně se z vakuového lisu vyjme tenká tableta (obr. 7), kterou již lze vložit do nástavce pro měření transmitance.



Obr. 29 Vlevo hydraulický lis, vpravo vibrační mlýnek

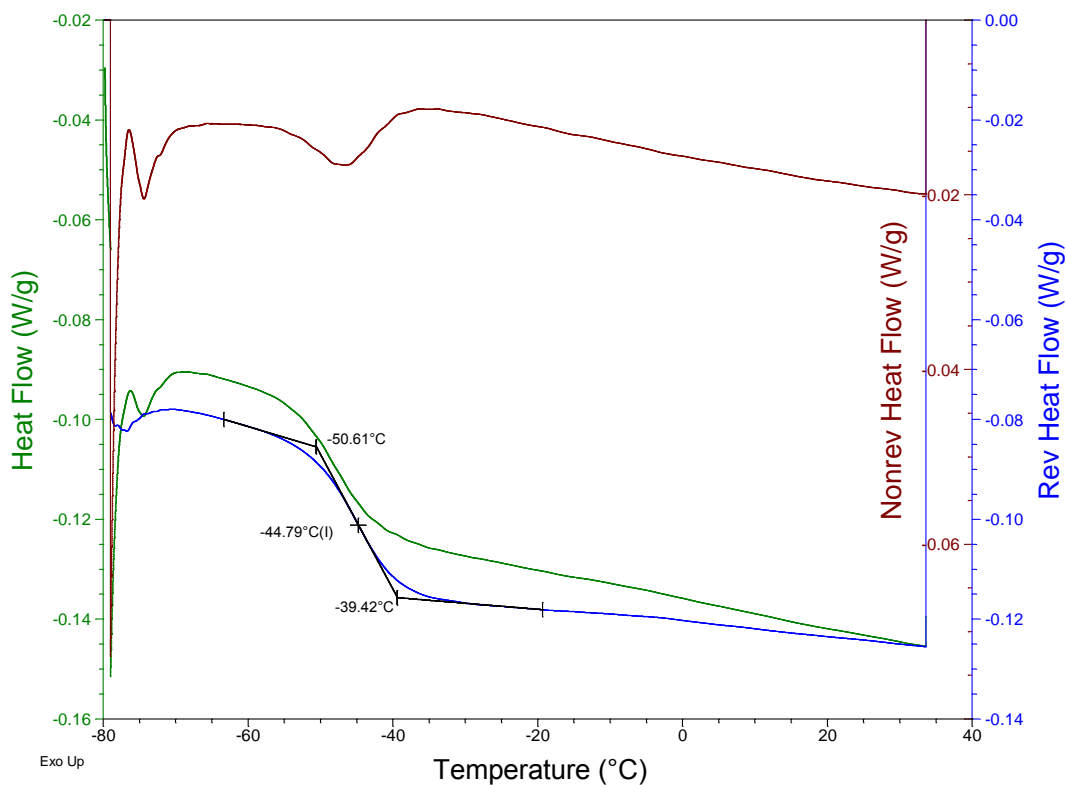


Obr. 30 Vakuový lis

3.3.3 Stanovení teploty skelného přechodu pomocí diferenční skenovací kalorimetrie

Toto měření nebylo přímo součástí diplomové práce. Osobně jsem měl na starosti přípravu vzorků, ale výsledky byly zpracovány pracovníky katedry technologií a měření a byly mi pro zpracování práce poskytnuty. Pro analýzu použité pryskyřice pomocí metody MDSC byly použity pánvičky s rovným dnem a hmotností pryskyřice 6 mg. Tyto

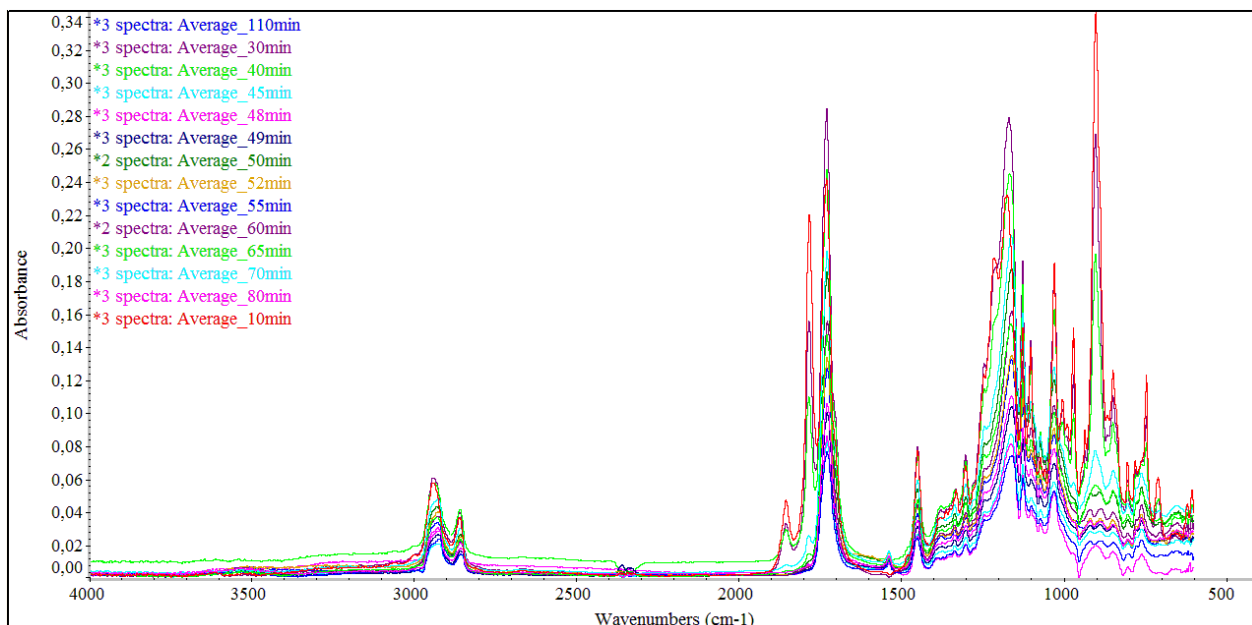
pánvičky byly připraveny vždy z čerstvě namíchané pryskyřice před měřením. Jako hodnotící parametr byla zvolena teplota skelného přechodu (T_g). Stanovení teploty skelného přechodu z reverzibilní složky signálu Heat Flow, MDSC 3 °C/min pro nevytvrzený vzorek pryskyřice (dodaný stav) je znázorněno na (obr. 31) Toto měření nebylo součástí diplomové práce, avšak pomohlo k ověření výsledků z FT-IR.



Obr. 31 Stanovení teploty skelného přechodu z reverzibilní složky signálu Heat Flow, MDSC 3 °C/min pro nevytvrzený vzorek pryskyřice (dodaný stav)

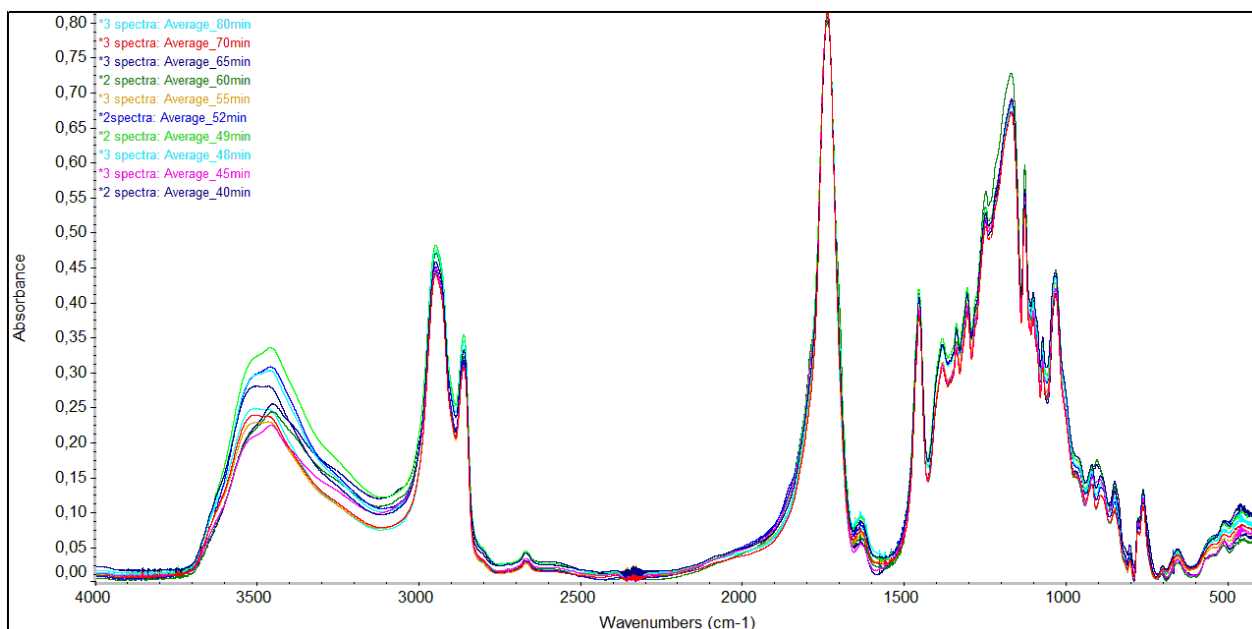
3.4 Vyhodnocení měření

Průměry spekter z prvního experimentu na ATR se ZnSe krystalem jsou zobrazeny na (obr. 32). Oblast 4000 – 2400 cm^{-1} odpovídá vazbám C-H, CH₂ a -OH vazbě. Oblast okolo vlnočtu 2360 cm^{-1} odpovídá vibraci oxidu uhličitého, který se ve spektrech vyskytuje vlivem atmosféry v místnosti. Pro ověření měření na ATR krystalu se měřilo také v transmisním režimu, výsledky jsou zobrazeny na (obr. 33). Oproti IČ spektru změřenému na ATR krystalu je toto spektrum chudší o anhydridové skupiny vyskytující se kolem vlnočtu 1854 cm^{-1} .



Obr. 32 IČ spektra změřená metodou ATR – ZnSe krystal, zobrazeno v common scale²

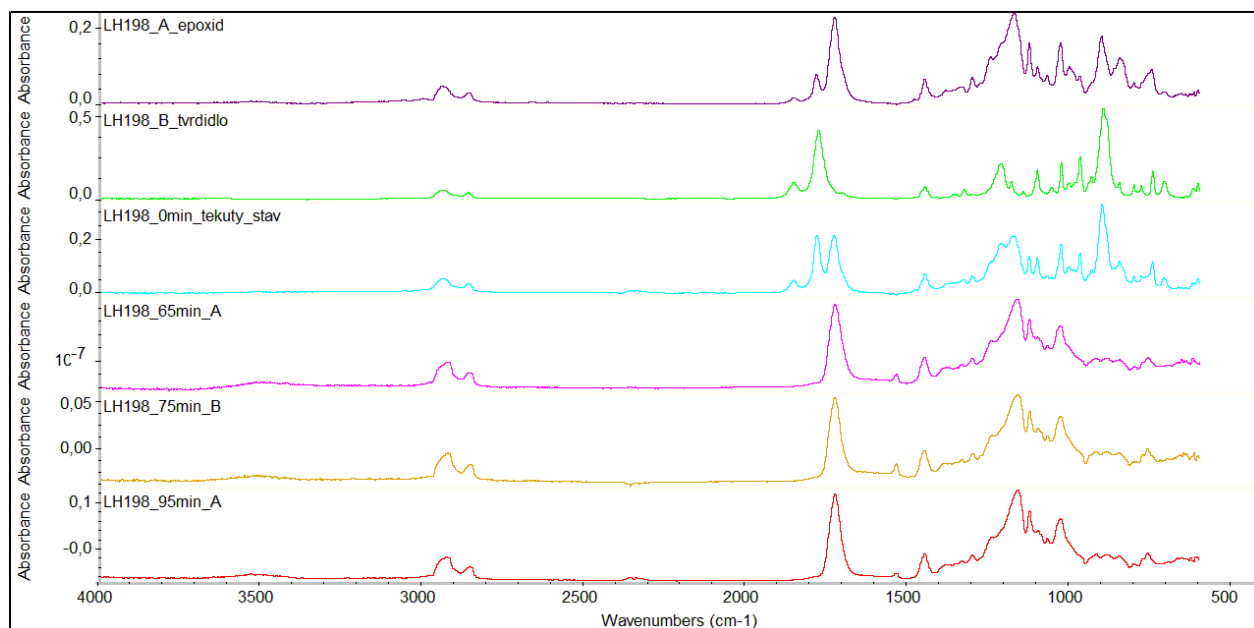
Dále z transmisní metody jasně vyplývá patrný pík v oblasti 3500 cm⁻¹, který odpovídá -OH vazbě. Vibrace oxidu uhličitého jsou také výraznější než u předešlé metody. Z důvodů, že tato metoda nedetekovala anhydridové skupiny, došlo k jejímu odstranění z analyzování výsledků a jako nová ověřovací metoda byla zvolena modulovaná diferenční skenovací kalorimetrie.



Obr. 33 IČ spektra změřená transmisní metodou, zobrazeno v common scale

² Všechna spektra v aktivním okně se zobrazí ve stejném rozsahu osy Y, který je vybrán z minima a maxima všech spekter.

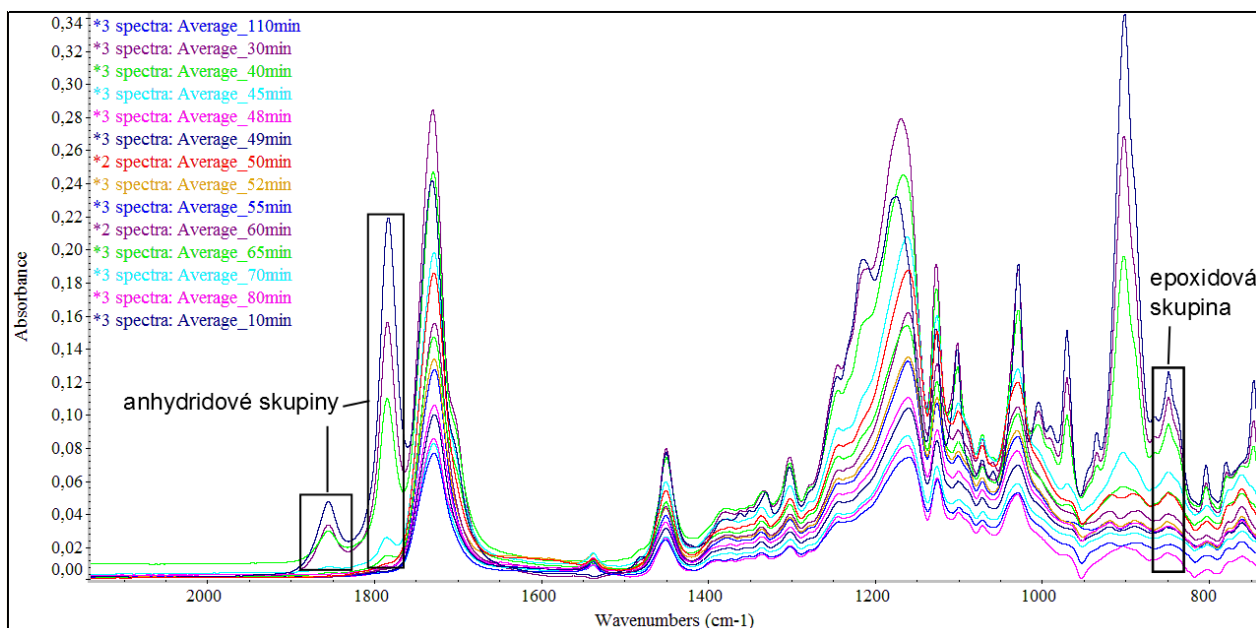
Na (obr. 34) je pro možnost porovnání zvlášť změřena metodou ATR se ZnSe krystalem epoxidová složka a tvrdidlo. Pokud je smíchána epoxidová složka s tvrdidlem, projeví se to malou změnou spektrálního pásu, pík v 1761 cm^{-1} se rozdvojí. Proto byla zkoumána především tato oblast, která navíc vykazuje přítomnost skupiny anhydridů. Další zkoumanou oblastí byl pík kolem vlnočtu 901 cm^{-1} , který odpovídá vibracím epoxidové skupiny. [24, 25]



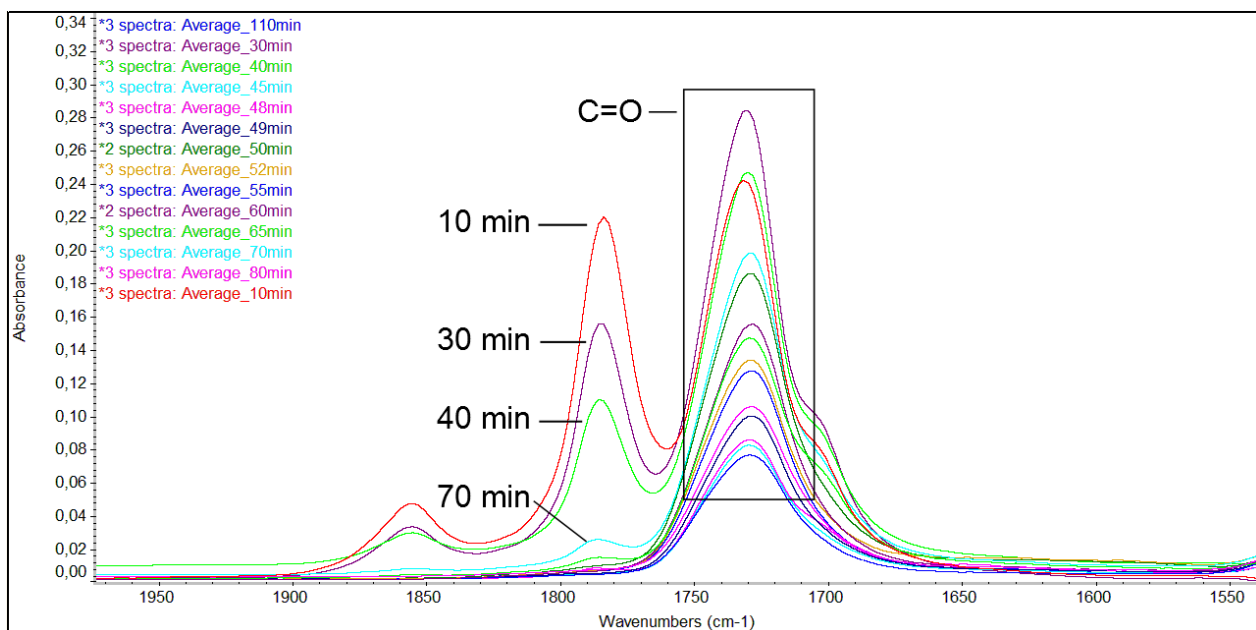
Obr. 34 IČ spektra. ATR – ZnSe – epoxid, tvrdidlo a některé časy vytvrzení

3.4.1 První experiment

Pro analýzu stupně vytvrzení epoxidové pryskyřice LETOXIT LH198 je nejdůležitější oblast otisku palce, která se nachází v rozmezí $2000 - 500\text{ cm}^{-1}$ znázorněno na (obr 35). Pro veškerá spektra byla použita automatická korekce základní linie pomocí softwaru OMNIC – z důvodu srovnání základní linie a odstranění jejího zešikmení z důvodu rozptylu infračerveného spektra.

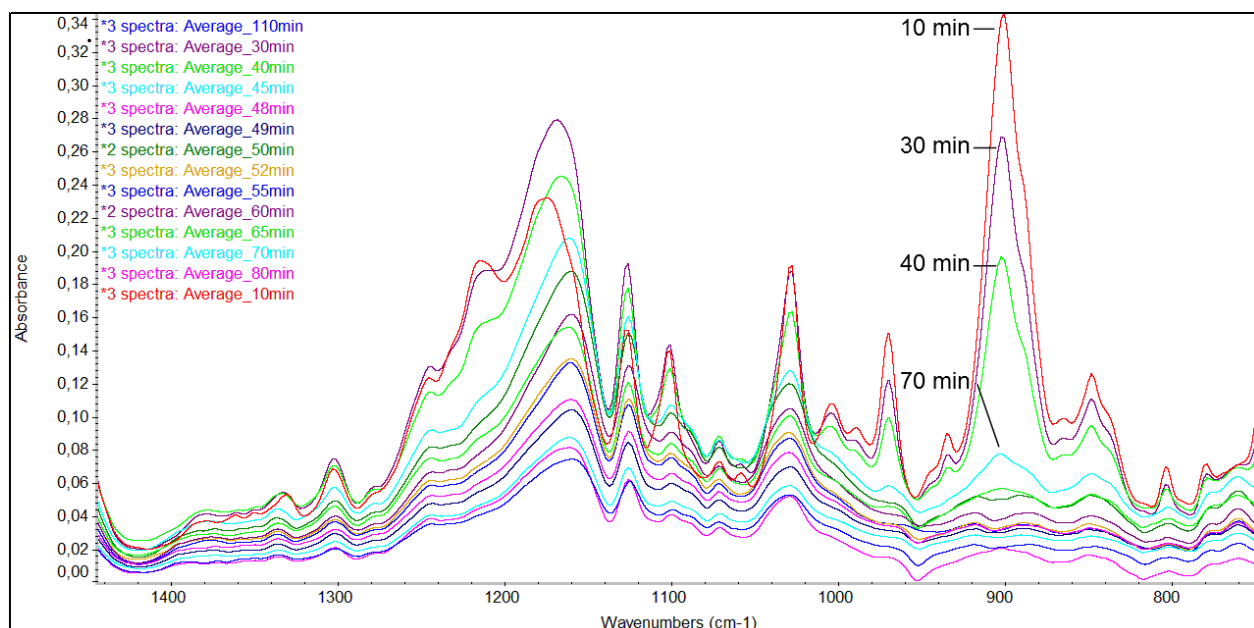


Obr. 35 IČ spektra, ATR - ZnSe, výřez oblasti otisku palce, zobrazeno v common scale



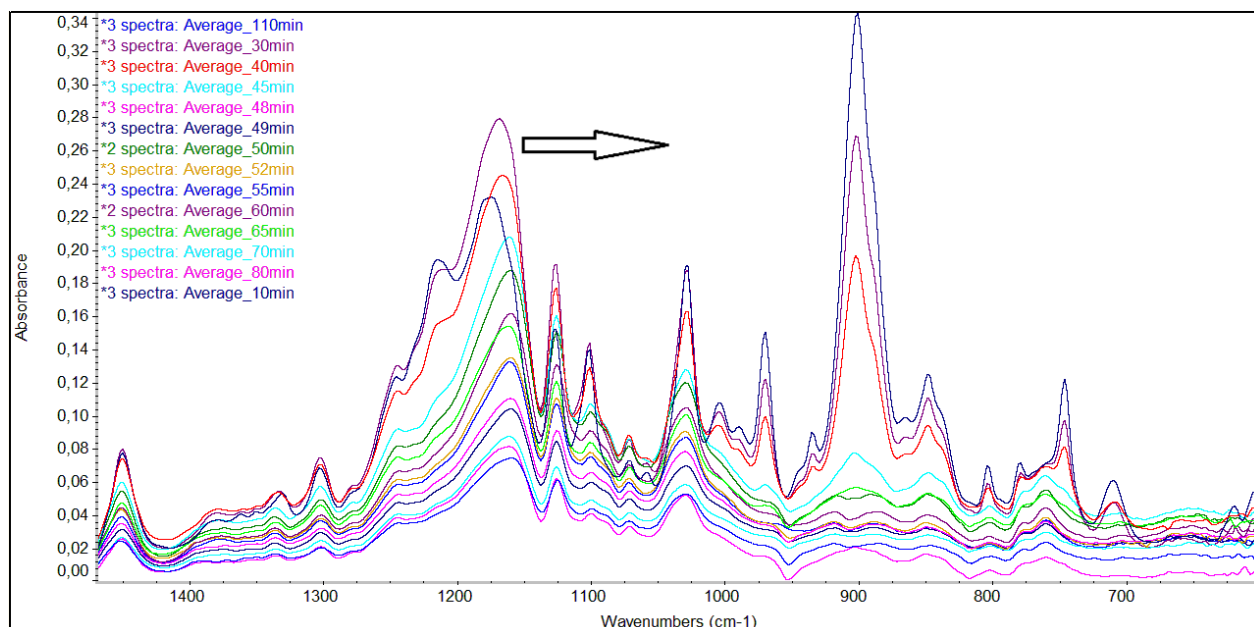
Obr. 36 ATR - ZnSe, výřez oblasti 1950 – 1600 cm^{-1} , změny u anhydridové skupiny, zobrazeno v common scale

Obr. 36 znázorňuje píky v oblastech 1855 a 1784 cm^{-1} odpovídající vibracím anhydridové skupiny, která se s přibývajícím časem rozpadá, objevuje se opět při 65. a 70. minutě, následně vymizí úplně, jelikož teplota skelného přechodu začíná opět stoupat [24]. Dále můžeme z obrázku vidět pík při 1730 cm^{-1} , který značí vibrace dvojné vazby C=O.



Obr. 37 ATR – ZnSe, 901 cm⁻¹ vibrace epoxidové skupiny, zobrazeno v common scale

Podle vlnočtu 901 cm⁻¹ (vibrace epoxidové skupiny) lze odhadnout stupeň konverze vytvrzení epoxidové pryskyřice LETOXIT LH 198 [25]. S přibývajícím časem postupně klesá intenzita píku (obr. 37). Další změnou, ke které v průběhu vytvrzování dochází, je posun maxim pásů z důvodu změny PH. Největší posun je vidět na (obr. 38), kde vlivem vytvrzování dochází k posunu z 1168 cm⁻¹ na 1158 cm⁻¹.

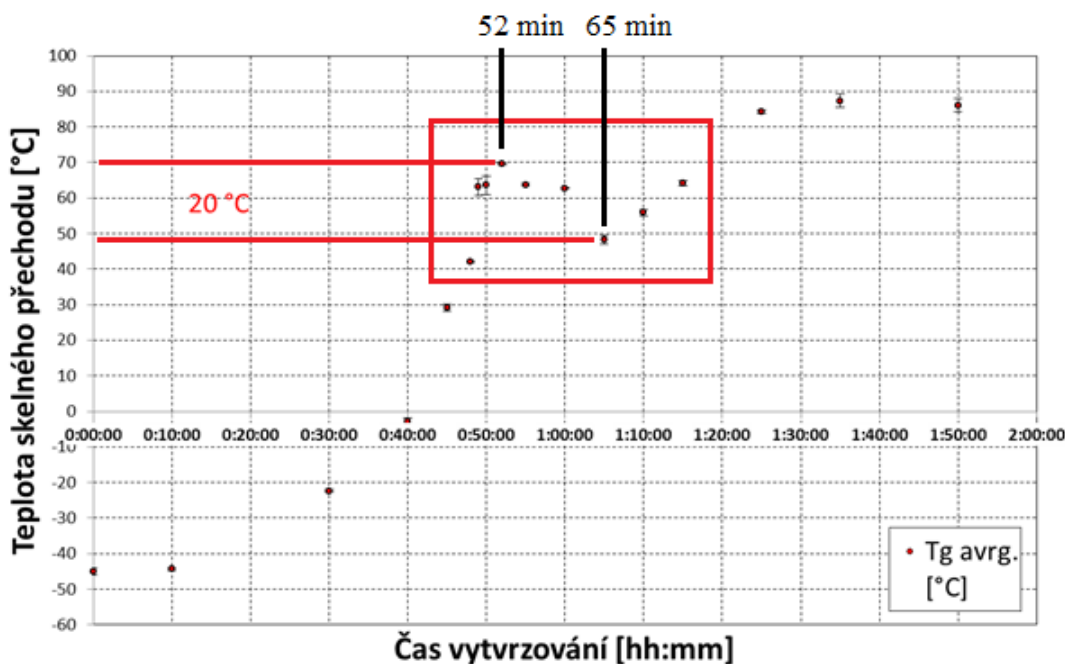


Obr. 38 ATR – ZnSe, posun maxima pásů z 1168 na 1158 cm⁻¹, zobrazeno v common scale

Srovnáme-li výsledky měření na FT-IR s metodou MDSC na (obr. 39 – analýza teploty skelného přechodu), je patrné, že výsledky korespondují s měřením na ATR. Změna intenzity

spektrálních pásů epoxidové a anhydridové skupiny souvisí přímo se změnou teploty skelného přechodu. Z (obr. 39) vyplývá, že v čase 52. minuty vytvrzování dojde k poklesu teploty (nastupuje oblast skelného přechodu) a u zkoumaných vzorků vymizí postupně epoxidový a anhydridový pás.

Vzorky od 55. minuty vytvrzování prochází skelným přechodem až do 65. minuty vytvrzování, přičemž dochází k poklesu teploty o 20 °C, od 70. minuty vytvrzování teplota opět roste.

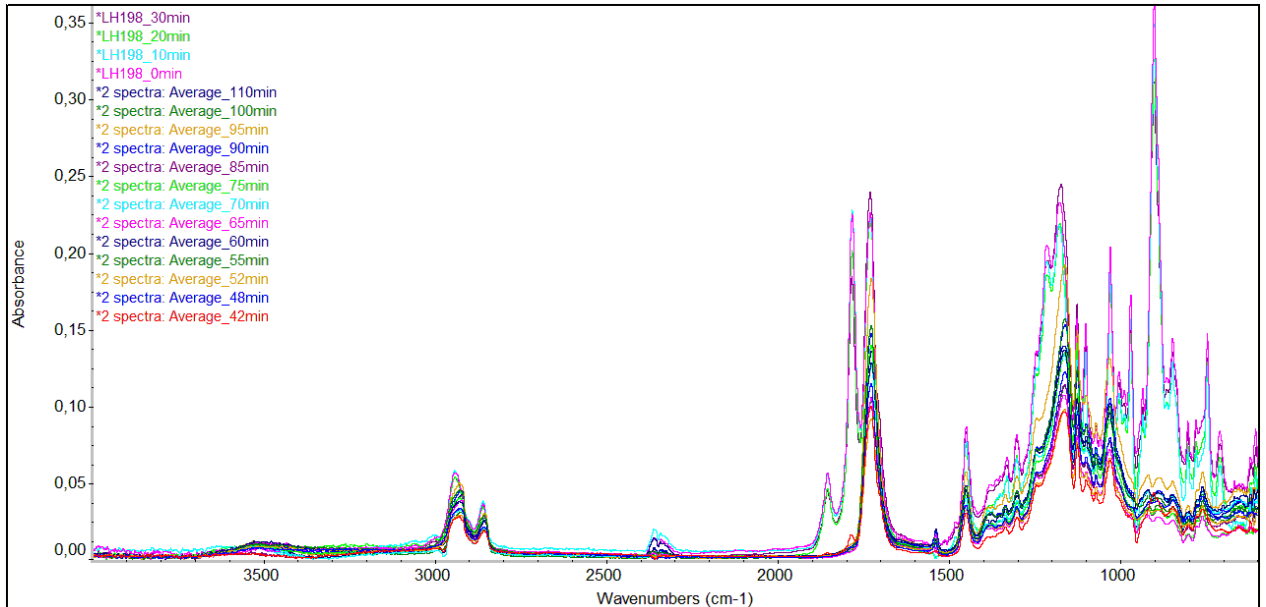


Obr. 39 Výsledky analýzy teploty skelného přechodu pro srovnání s metodou FT-IR MDSC 3 °C/min (teplotní rozsah -80 až 160 °C)

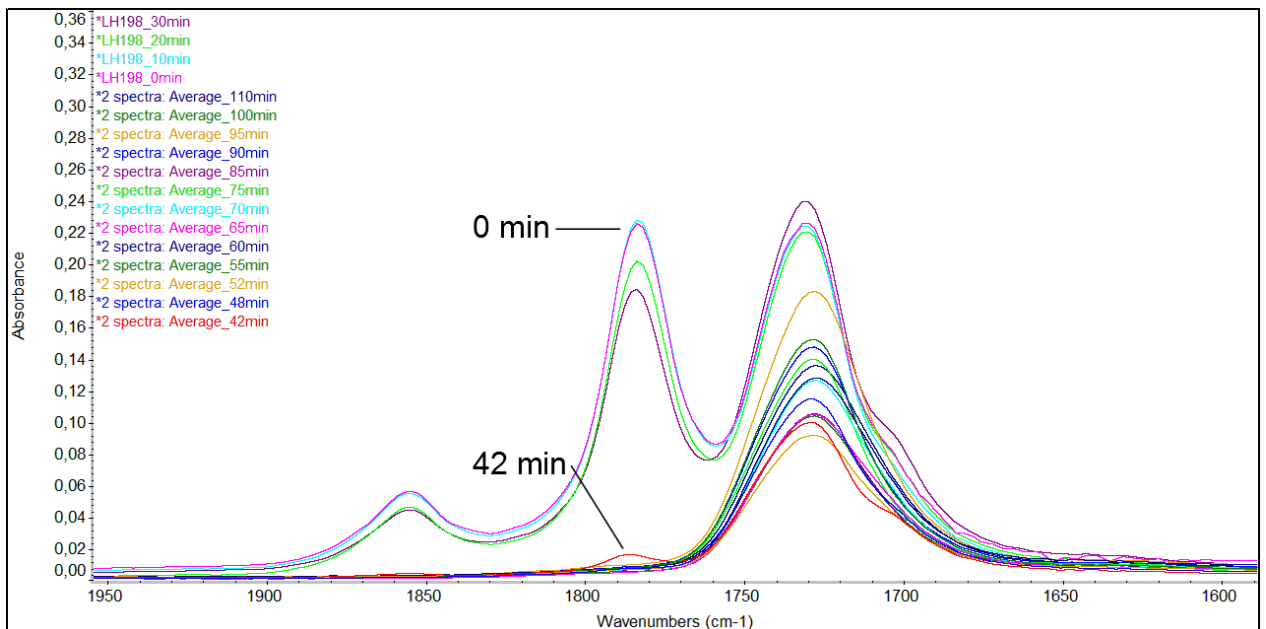
3.4.2 Ověřovací experiment

Pro ověření předchozího měření proběhlo druhé měření. Měřené vzorky byly znovu namíchány z epoxidové pryskyřice LETOXIT LH 198. Oproti předešlému experimentu se analyzovalo celkem 16 úrovní vytvrzení a jednotlivé časy byly mírně pozměněny (na 10, 20, 30, 42, 48, 52, 55, 60, 65, 70, 75, 85, 90, 95, 100 a 110 minut). Naměřená spektra jsou znázorněna na (obr. 40 – 42) a je z nich patrné, že při druhém experimentu byla epoxidová pryskyřice LH198 již z části vytvrzena ve 42. minutě, jelikož píky u anhydridové a epoxidové skupiny se oproti předchozímu měření výrazně snížily. U předešlého experimentu došlo k poklesu teploty skelného přechodu o 20 °C. Toto měření vykazovalo pokles teploty v oblasti skelného přechodu o 0,5 °C (obr. 43). Tento pokles byl malý, jelikož průběh

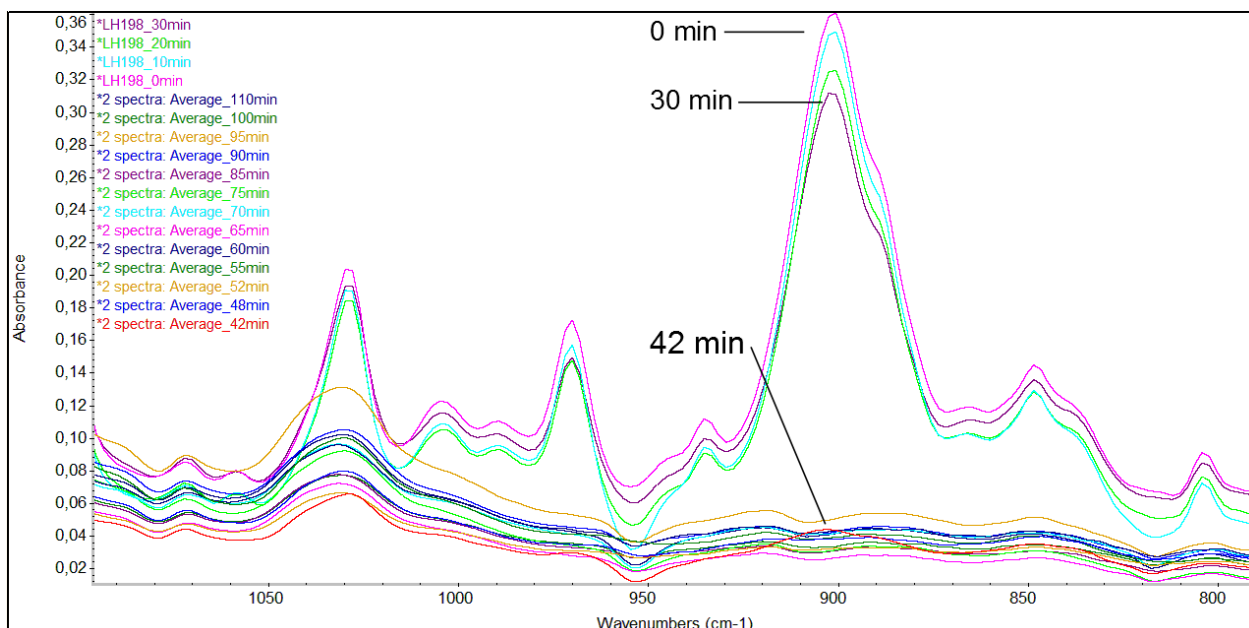
vytvrzování se od předchozího měření změnil, jak je patrné, i z výsledků měření na ATR krystalu. I když výsledky z měření na MDSC spolu jednoznačně korespondují, průběh vytvrzování byl sice odlišný, ale dotvrzení proběhlo stejně jako u předešlého pokusu (teplota se ustálila na 80 °C). Jelikož nedošlo k tak velkému poklesu a opětovnému nárůstu teploty, neobjevil se u epoxidové a ani anhydridové skupiny pík v 70. minutě.



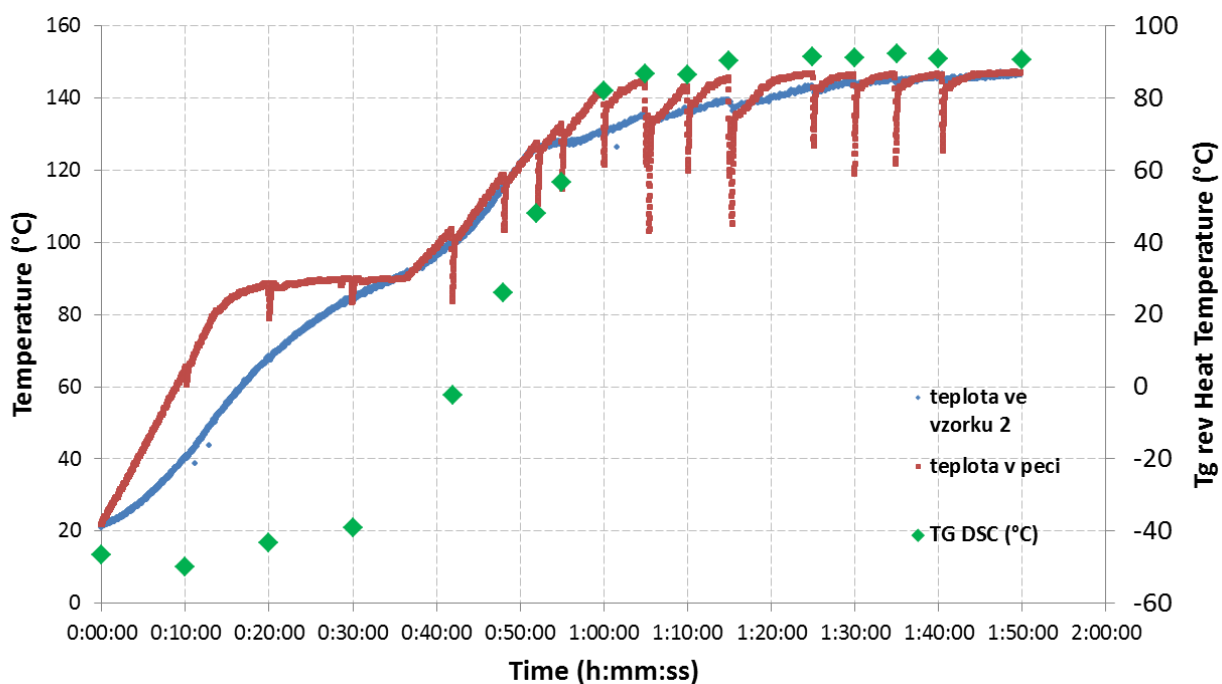
Obr. 40 IČ spektra změřená metodou ATR – ZnSe krystal, zobrazeno v common scale



Obr. 41 Změny vibrací odpovídající anhydridové skupině, ATR – ZnSe krystal, zobrazeno v common scale



Obr. 42 Změny vibrací odpovídající epoxidové skupině, ATR – ZnSe krystal, zobrazeno v common scale



Obr. 43 Výsledky analýzy teploty skelného přechodu pro srovnání s metodou FT-IR MDSC 3 °C/min (teplotní rozsah -80 až 160 °C)

Závěr

Infračervená spektroskopie se za posledních několik let stala velmi využívanou analytickou technikou určenou především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a anorganických látek. Naměřená infračervená spektra z obou měření pro vytvrzený vzorek byla stejná. Lišila se od sebe pouze spektra nevytvrzených vzorků, což potvrdila i metoda MDSC. Tuto odlišnost může zapříčinit jiný průběh chemické reakce při vytvrzování.

Změny v infračervených spektrech odpovídaly výsledkům z analýzy teploty skelného přechodu získaného metodou MDSC. Tyto výsledky potvrdila dvě na sobě nezávislá měření. Výsledky získané z měření v transmisním režimu nepomohly k bližšímu určení úrovně vytvrzení, jelikož v infračerveném spektru byla výraznější pouze valenční vibrace vazby -OH 3500 cm^{-1} . Transmisní režim nezaznamenal ani pík při 1855 a 1784 cm^{-1} odpovídající vibracím anhydridové skupiny.

Nedostatečné vytvrzení je velmi dobře detekovatelné pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací, jelikož u nevytvrzených vzorků se objevují spektrální pásy (901 , 1784 a 1855 cm^{-1}) odpovídající vibracím epoxidové a anhydridové skupiny. V případě použití jiné pryskyřice by bylo nutno provést ověření výsledků s ohledem na možnost přítomnosti vibrací jiných vazeb.

Jelikož diplomová práce byla řešena v rámci spolupráce s výrobcem a zpracovatelem měřené pryskyřice, dosažené výsledky byly využity jako podpůrný nástroj pro optimalizaci procesu vytvrzení v praxi.

Seznam literatury

- [1] POLANSKÝ, *Kinetická analýza vytvrzovacího režimu skloslidových pásek* [online]. 2010, č. 1 [cit. 2014-04-29].
Dostupné z: <http://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/83886/AEEE-2008-7-3-411-polansky.pdf?sequence=1>
- [2] History of infrared spectroscopy. *Chemistry Teaching* [online]. 2009 [cit. 2013-12-08]. Dostupné z: <http://www.quimica3d.com/EN/IR/history.php>
- [3] GAUGLITZ, *Handbook of spectroscopy*. 1st Edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, 1168 s. ISBN 3-527-29782-0.
- [4] MENTLÍK, PIHERA, POLANSKÝ, PROSR, TRNKA, *Diagnostika elektrických zařízení*. 1. vyd. Praha : BEN - technická literatura, 2008. 439 s. ISBN 978-80-7300-232-9.
- [5] SHERMAN, C. P. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry* [online]. Frank A. Settle. New Jersey : Prentice Hall PTR, 1997 [cit. 2014-02-02].
Dostupné z: <http://www.prenhall.com/settle/chapters/ch15.pdf>. ISBN 0-13-177338-0.
- [6] Thermo – Electron corporation. *NICOLET FT-IR*. USA, 2005.
- [7] Infrared Spectroscopy. *Theory Orgchem* [online]. 2002 [cit. 2013-12-06].
Dostupné z: <http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/irtutor/IRtheory.pdf>
- [8] KANIA, *Infračervená spektroskopie*. [online]. 2010, č. 1 [cit. 2013-12-08].
Dostupné z: http://www.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf
- [9] Diffuse Reflection Infrared Spectroscopy. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP: Institut français du pétrole* [online]. 2004, 2. [cit. 2013-12-09].
Dostupné z: http://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/pdf/2004/02/armaroli_vol5_9n2.pdf
- [10] Chemické Listy 106. *VYUŽITÍ METOD TERMICKÉ ANALÝZY VE VÝZKUMU A VÝVOJI LÉČIV* [online]. 2012, č. 1 [cit. 2014-04-03].
Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_10_890-895.pdf
- [11] MIKOVCOVÁ, *Stupeň konverze reaktoplastických pryskyřic. DSC* [online]. 2010, [cit.2014-04-03].
Dostupné z: <http://ketsrv.fel.zcu.cz/diagnostika/konference/Sbornik/Sekce4/61.pdf>
- [12] MORAVEC, KOŠAROVÁ, *Molekulová spektroskopie. Muni* [online]. 2011 [cit. 2013-12-05]. Dostupné z: <http://www.sci.muni.cz/chemsekc/frvs2011/pdf/mol-spec.pdf>
- [13] Infrared Spectroscopy: Theory. *Online edition for students of organic chemistry lab courses at the University of Colorado: Boulder, Dept of Chem and Biochem* [online]. 2002, č. 15 [cit. 2013-12-09].

- Dostupné z: <http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/irtutor/IRtheory.pdf>
- [14] XANTHOS, *Polymers and Polymer Composites, in Functional Fillers for Plastics*, 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG. doi: 10.1002/3527605096.ch1
- [15] BRUCE, *An introduction to thermosets. Hermosetting Materials & Processes: Thermal Characterization, Kinetics* [online]. [cit. 2013-12-22]. Dostupné z: <http://www.primethermosets.com/introtothermosets.pdf>
- [16] KROISOVÁ, *Kompozitní materiály: Reaktoplastové matrice kompozitních systémů – problematika vytvrzování epoxidů*. [online]. 2013, č. 10, s. 10 [cit. 2014-02-25]. Dostupné z: http://www.technomat.cz/data/katedry/kmt/KMT_KM_CV_10_CZE_Kroisova_Reaktoplastove_matrice_kompozitnich_systemu.pdf
- [17] Materiály a vlastnosti. *Pryskyřice*. [online]. 2005 [cit. 2013-12-22]. Dostupné z: <http://www.koral.biz/materialy-a-vlastnosti.htm>
- [18] Epoxide Resin. *Plastics Historical Society* [online]. © 2011 [cit. 2013-02-18]. Dostupné z: <http://www.plastiquarian.com/index.php?id=97>
- [19] *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepracované vydání. Praha: SOBOTÁLES, 2000. ISBN 80-85920-72-7
- [20] VEJRAŽKOVÁ, *Plasty pro stavebnictví a architekturu 17 – Fenolické pryskyřice: 100 let bakelitu*. *Happymaterials* [online]. 2008, č. 1 [cit. 2013-12-25]. Dostupné z: http://www.happymaterials.com/imgs/articles/153-18_17_FenolickUn_pryskyATice.pdf
- [21] BENEŠ, *Kinetika vytvrzování epoxidových pryskyřic*. Zlín, 2005. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně Fakulta technologická. Vedoucí práce Ing. Jan Hrbáček.
- [22] BRUNNEROVÁ, *Fosfazenové sloučeniny pro modifikace procesů síťování epoxidových pryskyřic*. Brno, 2012. Bakalářská práce. Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita Ústav chemie. Vedoucí práce RNDr. Milan Alberti, CSc.
- [23] Technický list. *Letoxit® LH 198* [online]. 2012, č. 1 [cit. 2014-02-25]. Dostupné z: www.5M.cz
- [24] Laboratoř separačních a izolačních metod: Návody do laboratoří. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze* [online]. 2013, č. 1 [cit. 2014-04-14]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/lam/new/NavodyLaborato.pdf>
- [25] The nature of the structural gradient in epoxy curing at a glass fiber/epoxy matrix interface using FTIR imaging. *ScientDirect* [online]. 2003, č. 1 [cit. 2014-04-14]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979703005502>

- [26] Teplotně modulovaná diferenční kompenzační kalorimetrie (TMDSC). *TMDSC* [online]. 2011, č. 1 [cit. 2014-04-14]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/teplotne-modulovana-diferencni-kompenzacni-kalorimetrie-tmdsc>

Přílohy

TECHNICKÝ LIST

Verze: 18. dubna 2012

Letoxit® LH 198

Použití

LH 198 je dvoukomponentní laminační směs bez plnicích látek, určená pro laminování materiálů ze skleněných, uhlíkových nebo kevlarových vláken. Laminační směs se hodí pro všechny různé způsoby výroby jako např. ruční laminování, navíjení i při použití tlaku nebo vakua. LH 198 se vytvrzuje za zvýšené teploty.

Způsob použití

Mísicí poměr

- na 100 hmot. dílů složky A : 90 hmot. dílů složky B

Příprava lepidla

Lepidlo se připravuje k aplikaci smícháním komponenty A a komponenty B v předepsaném hmotnostním poměru 100:90. Předepsaný mísicí poměr je nutno dodržet s přesností 1 % složky B na složku A. Je nutné provést důkladné promíchání hlavně při stěnách a dnu použité míchací nádoby. Optimální teplota pro zpracování namíchané směsi je v rozmezí teplot 20 – 25 °C. Vyšší zpracovatelská teplota je možná, ale zkracuje životnost směsi.

Životnost směsi

Životnost směsi závisí na množství navážky, na teplotě směsi a na použité nádobě. Přibližně se dá říci, že životnost pro 100 g směsi při 20 °C je cca 8 hodin.

Vytvrzování

LH 198 je nutno dotvrzovat za zvýšené teploty.

Doporučený vytvrzovací cyklus:

- 1 hod 70 °C
- + 2 hod 150 °C

Technická data

A. Letoxit LH-198 (složka A)

Vlastnosti nevytvrzené pryskyřice

Vlastnost	Metodika kontroly	Charakteristická hodnota
Vzhled	vizuální	bezbarvá až nažloutlá kapalina
Zápach		lehký
Měrná hmotnost	ISO 1675 /SN 656199/	1,10 - 1,15 g/cm ³
Epoxidový ekvivalent	PN-5M-20	0,55 - 0,58 mol/100 g
Viskozita (25 °C)	PN-5M-01	500 - 1300 mPa.s

B. Letoxit LH-198 (složka B)

Vlastnosti tvrdidla

Vlastnost	Metodika kontroly	Charakteristická hodnota
Vzhled	vizuální	nažloutlá kapalina
Zápach		lehký
Měrná hmotnost	ISO 1675 /SN 656199/	0,94 - 1,00 g/cm ³
Viskozita (20 °C)	PN-5M-01	50 - 120

5M

Na Záhonech 1177
686 04 KUNOVICE
Česká republika

tel: +420 572 433 711
fax: +420 572 433 700
email: 5M@5M.cz

www.5M.cz
LETOXIT® je registrovaná ochranná známka

Firma roku 2010 v České republice

1 / 2

TECHNICKÝ LIST

Teplota zeskelnění (T_g)

Norma : PN-5M-03	T _g (°C)
1 hod 70°C + 0,5 hod 150°C	95
1 hod 70°C + 2 hod 150°C	101
max.	101

Balení

Plechovky nebo plastové kanystry: 5, 10, 20 kg
Plechový sud: 200 kg

Skladování

Složka A

Składujte v dobře uzavřených obalech v suchu a na dobře větraných místech. Składujte při 15 – 25°C. Doba skladovatelnosti je 6 měsíců při dodržení skladovacích podmínek.

Složka B

Tvrďidlo (složka B) musí být skladováno v těsně uzavřené nádobě, s co nejmenší výměnou vzduchu při odebrání. Składujte při 15 – 25°C. Při dodržení skladovacích podmínek je životnost 6 měsíců ode dne vyskladnění.

Likvidace zbytků a obalů

Zbytky připravené a nepotřebené směsi nechat vytvrdit, zbytky složky A smíchat se zbytky složky B a rovnou nechat vytvrdit, nejlépe v původních obalech. Vytvrzené lepidlo je nezávadné, likviduje se s komunálním odpadem.

Zbytky samostatných složek jsou dle Zákona o odpadech klasifikovány jako nebezpečný odpad a likvidují se spálením v zařízeních k tomu určených.

Bezpečnost při práci

viz bezpečnostní list

5M

Na Záhonech 1177
686 04 KUNOVICE
Česká republika

tel: +420 572 433 711
fax: +420 572 433 700
email: 5M@5M.cz

www.5M.cz
LETOXIT® je registrovaná ochranná známka

Firma roku 2010 v České republice

2 / 2