Vytvrzování reaktoplastů pomocí UV záření

Bc. Petr Minář

Diplomová práce
2013

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Bc. Petr MINÁŘ**
Osobní číslo:	**T10357**
Studijní program:	**N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor:	**Inženýrství polymerů**
Forma studia:	**prezenční**
Téma práce:	**Vytvrzování reaktoplastů pomocí UV záření**

Zásady pro vypracování:

1. **Vypracujte literární rešerši na zadané téma**
2. **Připravte vzorky UV – síťovatelných cykloalifatických epoxidů**
3. **Proveďte analýzu kinetiky síťování s ohledem na délku osvitu UV zářením**
4. **Vyhodnoťte a diskutujte dosažené výsledky**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

KOLESKE, J. V., Radiation curing of coatings. West Conshohocken : ASTM International, 2002. 244 s., ISBN 9783866309074
FINK, J.K., Reactive polymers fundamental and applications – a concise guide to industrial polymers, ISBN 0815515154
Časopisecká publikace dostupné v databázích prostřednictvím Knihovny UTB

Vedoucí diplomové práce:	**Ing. Michal Sedlačík** Ústav výrobního inženýrství
Datum zadání diplomové práce:	**11. února 2013**
Termín odevzdání diplomové práce:	**17. května 2013**

Ve Zlíně dne 11. února 2013

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ
Fakulta technologická
L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Minář Petr Obor: Inženýrství polymerů

P R O H L Á Š E N Í

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby [1)];
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 [2)];
- beru na vědomí, že podle § 60 [3)] odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 [3)] odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně .....

.....

[1] *zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:*

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

[2] *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:*

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

[3] *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:*

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá vytvrzováním cykloalifatických epoxidových pryskyřic za pomoci UV záření a tepelné energie. Sleduje se průběh a celkový stupeň konverze v závislosti na vstupních podmínkách, kterými jsou teplota, doba a intenzita UV záření. Kinetika vytvrzování byla měřena a vyhodnocena metodou DSC se zdrojem UV záření. Cílem práce je popsat systém a najít optimální vstupní podmínky k jeho vytvrzení.

Klíčová slova: cykloalifatický epoxid, vytvrzování, ultrafialové záření, intenzita záření, doba osvitu, tepelný tok

ABSTRACT

This thesis deals with the curing of cycloaliphatic epoxy resin by assistance of ultraviolet radiation and thermal energy. The process itself and level of conversion depending on input parametres which are tepmerature, exposure time and radiation intensity were observed during experiments. Kinetics of curing was measured and evaluated by the DCS method using UV iradiation source. Objective of the thesis is to characterize and find out optimal input parametres for the curing process.

Keywords: cycloaliphatic epoxy, curing, ultraviolet radition, radiation intensity, exposure time, heat flow

Rád bych podělkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Michalu Sedlačíkovi Ph.D. za trpělivost a pomoc při vypracování práce. Dále bych chtěl poděkovat strůjci dobré nálady Ing. Tomáši Plachému za odborné rady při řešení praktické části. Podělkovat bych chtěl také Ing. Pavlu Urbánkovi a v neposlední řadě rodině a přítelkyni za podporu při studiu.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD **10**

I TEORETICKÁ ČÁST **11**

1 EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE **12**

1.1 DĚLENÍ EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC 12

1.1.1 Epoxidy glycidylového typu 13

1.1.2 Reakce bisfenolu A s epochlorhydrinem 13

1.2 VYTVRZOVÁNÍ EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC 16

1.2.1 Síťování 16

1.2.2 Mechanismus vytvrzování 16

1.2.3 Vytvrzování polyaminy 19

1.2.4 Vytvrzování anhydridy polykarboxylových kyselin 20

1.3 APLIKACE EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC 21

2 VYTVRZOVÁNÍ POMOCÍ UV ZÁŘENÍ **24**

2.1 IONTOVÁ POLYMERACE 25

2.1.1 Kationtová polymerace 27

2.1.1.1 Iniciace kationtové polymerace 30

2.1.1.2 Propagace kationtové polymerace 30

2.1.1.3 Terminace kationtové polymerace 31

2.1.2 Aniontová polymerace 32

3 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE **33**

3.1 METODA A 34

3.2 METODA B 34

3.3 METODA C 35

3.4 METODA D 35

3.4.1 Izotermní kinetická analýza 36

3.4.2 Dynamická kinetická analýza 38

II PRAKTICKÁ ČÁST **39**

4 VYTYČENÉ CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE **40**

5 MATERIÁLY A METODIKA **41**

5.1 POUŽITÉ MATERIÁLY 41

5.1.1 Epoxidová pryskyřice 41

5.1.2 Tvrdidlo 41

5.2 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE 41

5.3 MĚŘENÍ A PŘÍPRAVA VZORŮ 43

6 VÝSLEDKY A DISKUZE **44**

6.1 ABSORBCE UV ZÁŘENÍ 44
6.2 POUŽITÍ UV FILTRU 46
6.3 PRVNÍ ČÁST EXPERIMENTÁLNÍ STUDIE 47
6.3.1 Vyhodnocení první části experimentální studie 53
6.4 DRUHÁ ČÁST EXPERIMENTÁLNÍ STUDIE 56
ZÁVĚR 64
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY 66
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK 69
SEZNAM OBRÁZKŮ 71
SEZNAM TABULEK 73
SEZNAM GRAFŮ 74

ÚVOD

Vytvrzování reaktoplastů pomocí UV záření je velmi rychle se rozšiřující odvětví. UV tvrditelné systémy nacházejí stále širší uplatnění na trhu např. jako tenkostěnné laminační systémy nebo materiály pro 3D tisk v odvětvích od medicíny až po automobilový průmysl. UV vytvrzování reaktoplastů je v principu založeno na polymeraci materiálu iniciovaného UV zářením na vhodný iniciátor reakce.

Doposud se komerčně reaktoplasty používaly jako převážně dvousložkové systémy vyžadující míchání složek nebo systémy na bázi rozpouštědel, které se pak vytvrzují zvýšením teploty na stanovenou dobu. V poslední době, kdy je kladen důraz na ekonomiku výroby a konkurenceschopnost firem, se v důsledku nevýhod dvousložkového vytvrzování reaktoplastů teplem dostává jejich UV vytvrzování o to více do popředí. UV vytvrditelné materiály potřebují k vytvrzení pouze UV záření, z čehož plyne řada výhod spočívajících v jednoduchosti a nenáročnosti této metody, kde je tepelné vytvrzování nahrazeno výrobně mnohem jednodušším a ekonomicky méně náročným vytvrzováním pomocí UV záření. Jednou z hlavních výhod těchto systémů je rychlost vytvrzení, která je v řádu sekund, maximálně minut. Další výhodou je použitelnost materiálu, která u UV systémů není nijak omezena.

Téma diplomové práce bylo zadáno firmou 5M s.r.o. v rámci řešení projektu Centra pokročilých polymerních a kompozitních materiálů. Náplní práce je zjistit, jak ovlivňují vstupní podmínky (doba a intenzita osvitu, teplota) vytvrzování cykloalifatických epoxidů a srovnat průběh vytvrzování pomocí UV záření nebo za přítomnosti tepla.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE

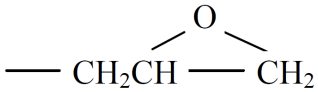
Epoxidové pryskyřice (EP) jsou sloučeniny obsahující v molekule více než jednu epoxidovou skupinu. Epoxidová skupina je vysoce reaktivní. Reaktivita s velkým počtem látek vedoucí k síťování a následnému vzniku makromolekulárních produktů je základem aplikace EP v lepidlech, lisovacích hmotách, licích a lakařských pryskyřicích. Důležitou vlastností u takových systémů je skutečnost, že nedochází k odštěpení vedlejšího produktu a celkové smrštění při vytvrzení je tedy velmi malé (kolem 5 %) na rozdíl od akrylátů (kolem 10–15 %). EP mají velmi dobré adhezní i kohezní schopnosti a snadno tedy přilnou na kovy, sklo, keramiku, ale i dřevo nebo některé plasty. Mají dobrou chemickou odolnost a elektroizolační vlastnosti v širokém teplotním rozmezí. Nerozpouštějí se ve vodě a dobře odolávají také vůči kyselinám a zásadám [1].

Pří síťování s různými tvrdidly jako např. anhydridy, aminy a thioly vytvářejí EP trojrozměrnou strukturu, která je základem jejich chemické odolnosti. Nejčastější tvrdidla jsou na bázi aminů, se kterými se nejvíce používá EP na bázi bisfenolu A [1].

1.1 Dělení epoxidových pryskyřic

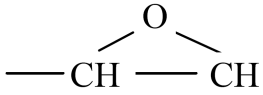
Epoxidové pryskyřice se dělí na dvě základní skupiny:

1. Epoxidy glycidylového typu (2,3-epoxypropylové) lze získat reakcí epichlorhydrinu.



Obr. 1 - Epoxid glycidylového typu [2]

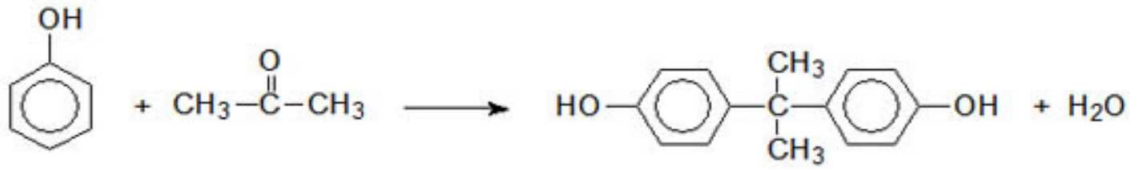
2. Epoxidy připravené epoxidací nenasycených sloučenin.



Obr. 2 - Epoxid připravený z nenasycených sloučenin [2]

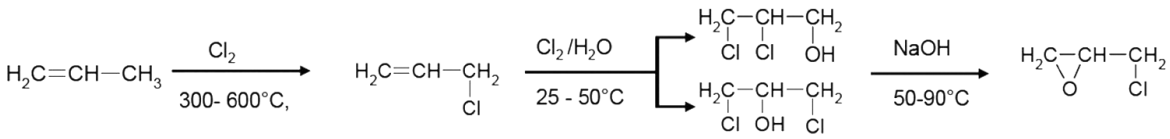
1.1.1 Epoxidy glycidylového typu

Epoxidy glycidylového typu jsou nejvíce používané epoxidy. Vyrábějí se alkalickou kondenzací epichlorhydrinu nebo dichlorhydrinu s 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)propanem, který se nazývá dian či bisfenol A a zastupuje až 90 % celosvětové výroby epoxidů. Příprava bisfenolu A spočívá v kondenzaci fenolu a acetonu v přítomnosti katalyzátoru kyseliny sírové nebo kyseliny chlorovodíkové (Obr. 3). Reakce probíhá za zvýšené teploty [1].



Obr. 3- Příprava bisfenolu A [1]

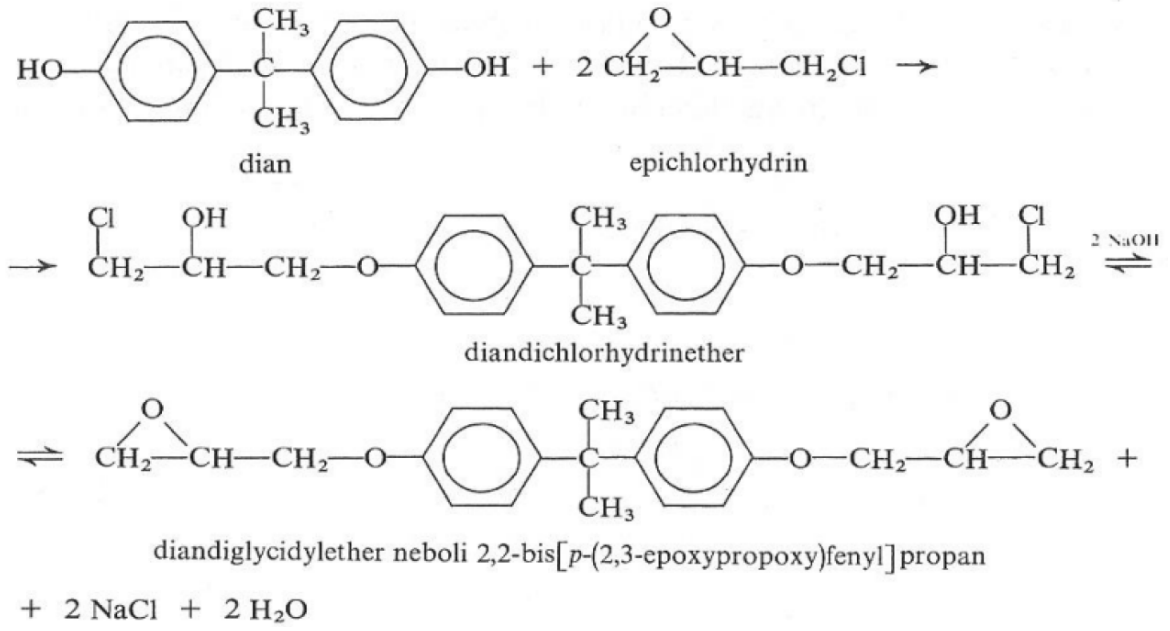
Z propenu za působení chloru a se získá dichlorhydrin. Následnou reakcí s alkáliemi vznikne epichlorhydrin (Obr. 4) [1,3].



Obr. 4 – Příprava epichlorhydrinu [1]

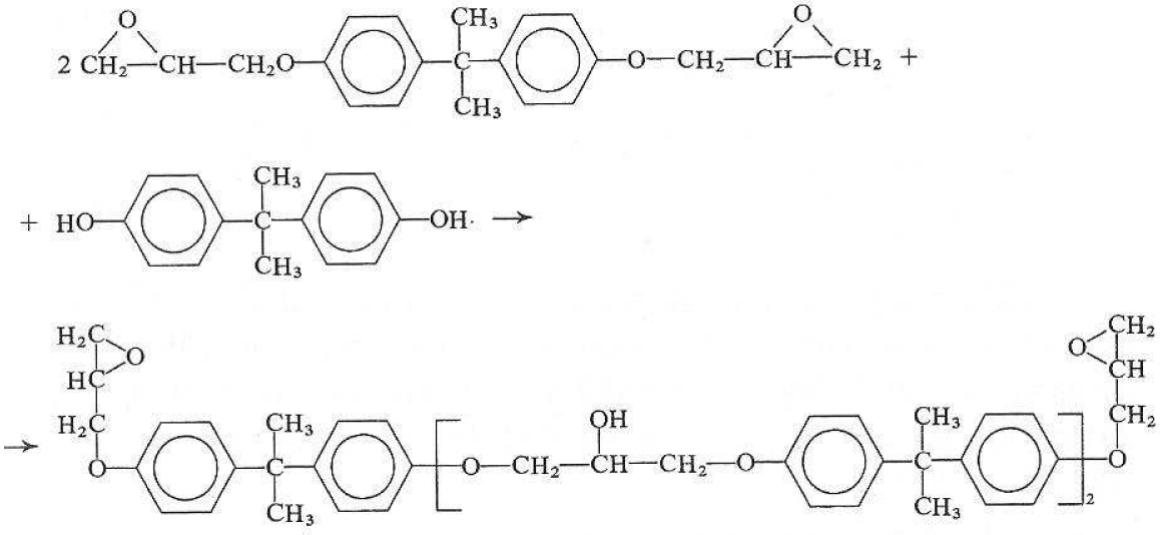
1.1.2 Reakce bisfenolu A s epochlorhydrinem

Do reakce vstupuje bisfenol A s epichlorhydrinem. Reakce se dělí na dva kroky, kdy se v první fázi aduje epoxidová skupina epichlorhydrinu na fenolický hydroxyl v přítomnosti alkalického katalyzátoru hydroxydu sodného. Ve druhé fázi dochází k odštěpení chlorovodíku za vzniku epoxidových skupin. Struktura produktu je silně ovlivněna stechiometrickým složením reaktantů před vstoupem do reakce [4].



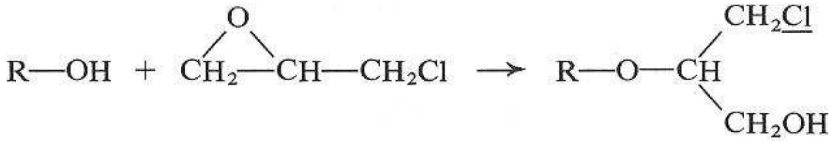
Obr. 5 - Alkalická kondenzace základního typu epoxidové pryskyřice [4]

Epoxidová skupina může dále reagovat s fenolickým hydroxylem bisfenolu A za vzniku vysokomolekulárních látek (Obr. 6). Reakce probíhá za doprovodu vedlejších reakcí, kde dochází k částečné hydrolýze epoxidových skupin vodou na dioly.

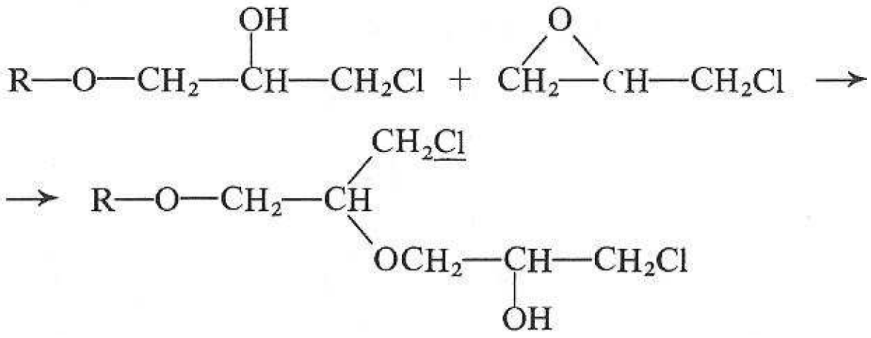


Obr. 6 - Reakce epoxidové skupiny s fenolickým hydroxylem [4]

Odštěpení chlorovodíku z chlorhydrinetherů je rovnovážná reakce a určité množství chlorhydrinových skupin tedy zůstává navázáno i v konečném produktu. Epichlorhydrin může reagovat s hydroxidem (Obr. 7) nebo s chlorhydrinovou skupinou (Obr. 8).

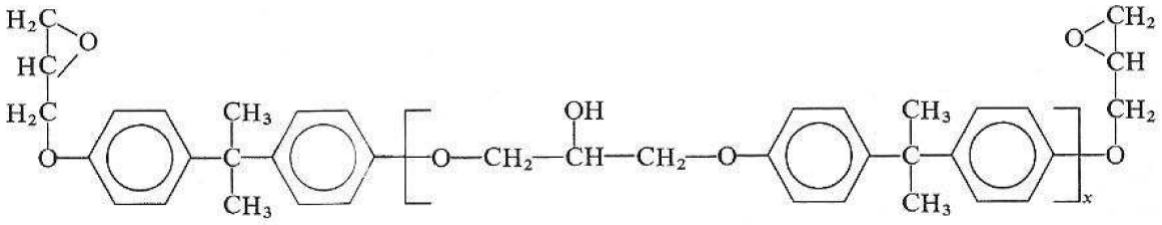


Obr. 7 - Reakce epichlorhydrinu s hydroxydem [4]



Obr. 8 - Reakce epichlorhydrinu s chlorhydrinovou skupinou [4]

U konečného produktu lze pomocí poměru epichlorhydrinu a bisfenolu A určit výslednou molární hmotnost. Při shodném poměru by výsledný produkt byl nekonečně dlouhá makromolekula. V poměru 1:2 by výsledný produkt měl být dianglycidylether, ale vedlejší reakce vedou ke vzniku EP s molekulovou hmotností 450 až 500 g/mol. Průměrné molekulové hmotnosti EP jsou 340 až 4000 g/mol. Pro dosažení vysokých molekulových hmotností je třeba co nejnižší podíl epichlorhydrinu na 1 mol bisfenolu A [1,5].



Obr. 9 -Epoxidová pryskyřice [6]

1.2 Vytvrzování epoxidových pryskyřic

Vytvrzování neboli síťování je proces, při kterém vzniká trojrozměrná síť chemickou reakcí nízkomolekulárních látek. Epoxidové monomery a oligomery se chemickým procesem síťování mění na nerozpustné a netavitelné polymery. Vytvrzením dochází především ke zlepšení mechanických vlastností, chemické odolnosti a teplotní stálosti. Vytvrzování epoxidů se provádí vhodnými tvrdidly například bázi polyuretanů, polyaminů a anhydridů polykarboxylových kyselin [7].

1.2.1 Síťování

Síťování je proces větvení polymerů, kde je důležitou vlastností funkčnost monomeru, mechanismus reakce a reaktivita funkčních skupin. Každá síťovací reakce má svůj teoretický model průběhu, který vysvětluje strukturu vzniklého produktu. Při porovnání teoreticky a experimentálně získaného produktu můžeme uvažovat o správnosti zvoleného modelu a předpokládaných reakčních mechanismech.

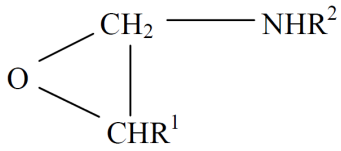
Pro vytvrzování EP je funkčnost $f = 2$. Polymeračními tvrdidly dochází k nárůstu relativní molekulové hmotnosti. Narůstá zároveň také polydisperzita a to díky tomu, že početně střední relativní hmotnost, M_n, roste pomaleji než hmotnostní průměr, M_w. Pro síťování je charakteristický tzv. bod gelace, kdy se v systému dosahuje konečné struktury.

S postupující konverzí se ještě rozpustný podíl (sol) zabudovává do nekonečné trojrozměrné struktury (gelu). S narůstajícím podílem gelu a s klesajícím podílem solu klesá relativní molekulová hmotnost solu, který při plném vytvrzení prakticky vymizí. Současně s rostoucím podílem gelu roste jeho stupeň síťování, tzn. síťová hustota čili koncentrace elasticky aktivních řetězců, která určuje rovnovážný modul elasticity v kaučukovitém stavu a má vliv i na ostatní mechanické vlastnosti vytvrzené pryskyřice. Se vzrůstající koncentrací gelu se zkracuje také délka řetězců. Vedle efektivního větvení může docházet i k cyklizačním reakcím, které nepřispívají k nárůstu koncentrace gelu [7].

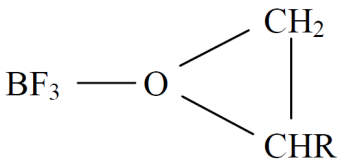
1.2.2 Mechanismus vytvrzování

Epoxidové sloučeniny mají převážně iontový mechanismus reakce. Při síťování epoxidů tvrdidly, které mají volný elektronový pár, je chemická vazba tvořena látkou obsahující volný elektronový pár (donor) a látkou přijímající elektronový pár (akceptor) [7].

Epoxidové skupiny reagují s látkami, které mají nukleofilní charakter a napadají epoxidovou skupinu, která má charakter elektrofilní [7].



Obr. 10 - Elektrofilní charakter epoxidové skupiny



Obr. 11 - Nukleofilní charakter tvrdidla

To následně ovlivňuje pořadí epoxidových skupin s rozdílnou strukturou s bazickými a s kyselými tvrdidly. S rostoucí bazicitou epoxidové skupiny klesá reaktivita s bazickými tvrdidly a stoupá s kyselými. Tvrdidla můžeme rozdělit na polymerační a polyadiční a to podle toho, jsou-li tvrdidla po vytvrzení součástí sítě či nikoli. Polyadiční tvrdidla obsahují reaktivní vodíky, které se během reakce vážou na epoxidový kyslík za tvorby –OH skupin v poloze α k poloze uhlíku epoxidové skupiny na který je navázán zbytek molekuly po odštěpení vodíku [7].

Vytvrzování EP se provádí různými způsoby:

1. **Polykondenzace** za přítomnosti –OH skupin

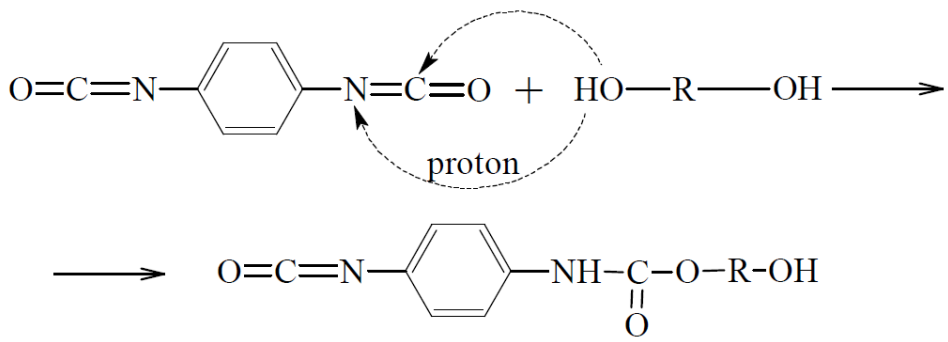
   Polykondenzace je reakce, při níž se v rychlém sledu za sebou opakuje kondenzace dvou a vícefunkčních monomerů za vzniku makromolekuly při současném odštěpování vedlejší nízkomolekulární látky (např. H_2O) podle následujícího schématu (1). Pro dosažení vysokého polymeračního stupně při nízkých hodnotách rovnovážné konstanty *K*, která určuje rychlost a polymerační stupeň reakce, je nutné, aby byl nízkomolekulární produkt z reakce průběžně odstraňován [8].

$$aAa + bBb \Leftrightarrow aABb + ab \quad (1)$$
$$aABb + aAa \Leftrightarrow aABAa + ab$$
$$aABAa + bBb \Leftrightarrow aABABb + ab$$

kde
A, B – jsou mery
a, b – jsou funkční skupiny
ab – je nízkomolekulární produkt

2. **Polyadice** na epoxidových skupinách

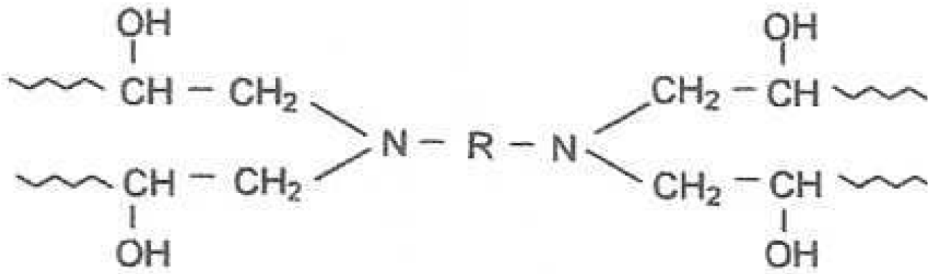
Je vedle polykondenzace druhá stupňovitá polymerační reakce. Stejně jako u polykondenzace je realizována reakcemi koncových skupin, ale nevzniká zde vedlejší produkt. Důležitou roli zde hraje tzv. pohyblivý vodík (proton), který se může lehce uvolnit z jedné skupiny a zanechat na ní uvolněný elektronový pár. Pohyblivý vodík je schopen se navázat na elektronový pár uložený nejčastěji ve dvojné vazbě nebo jednoduché vazbě napjatého (trojčlenného) kruhu [8].



Obr. 12 – Mechanismus polyadice při vzniku polyuretanů [8]

3. **Polymerace** epoxidových skupin

Zde je nejvýznamnější vytvrzování polyaminy a anhydridy polykarboxylových kyselin [1].



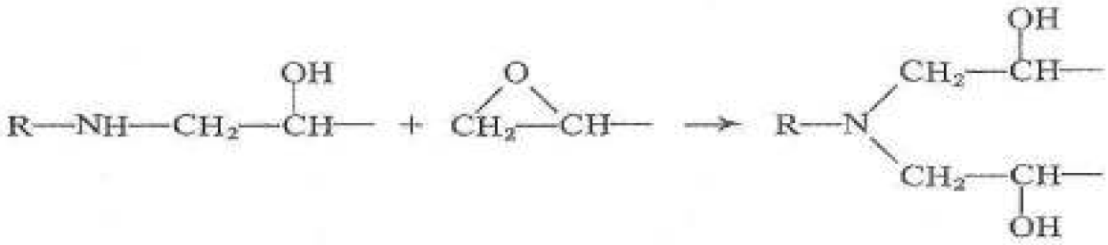
Obr. 13 - Vytvrzená epoxidová pryskyřice [1]

1.2.3 Vytvrzování polyaminy

Pomocí polyaminů lze vytvrzovat EP za normálních teplot. Reakce probíhá za vzniku hydroxylové a sekundární aminoskupiny, která reaguje za vzniku terciální aminoskupiny [1].

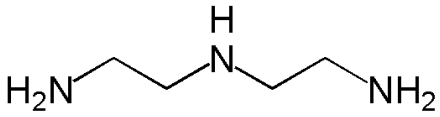
Obr. 14 – Reakce aminu s oxiranem [1]

Vzniklá sekundární aminoskupina dále reaguje s epoxidovou skupinou za vzniku terciální aminoskupiny [1]:

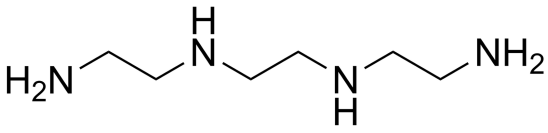


Obr. 15 - Vznik terciární aminoskupiny [1]

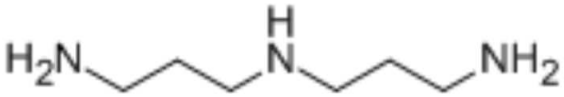
V molekule polyaminu jsou tři aktivní atomy vodíku, které zprostředkují vznik 3D sítě. Nejpoužívanější aminy jsou diethylentriamin (Obr. 16), triethylentetramin (Obr. 17) a dipropylentriamin (Obr. 18) [5]:



Obr. 16 – Diethylentriamin



Obr. 17 – Triethylentetramin



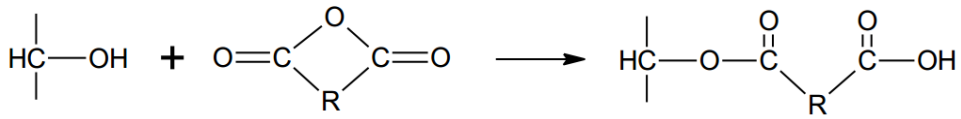
Obr. 18 – Dipropylentriamin

Epoxidové skupiny reagují s aminy autokatalyticky, kdy konverze je vyšší uprostřed reakce nežli na jejím počátku. Rostoucí rychlost je zapříčiněna katalytickým vlivem hydroxylových skupin. Látky, které naopak reakci brzdí, jsou voda, dioxany a ketony [5].

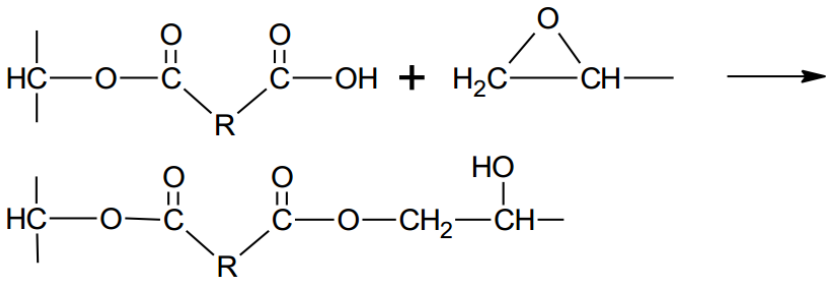
Pryskyřice vytvrzené polyaminy se nejčastěji používají jako lepidla, nátěry nebo tmely. Množství tvrdidla potřebného k dostatečnému vytvrzení pryskyřice se vypočte z ekvivalentu pryskyřice a ekvivalentu použitého polyaminu. Podobných účinků lze dosáhnout s polyaminoamidy, kde čas potřebný k vytvrzení je delší než je tomu u polyaminů. To způsobuje delší životnost směsi tvrdidla a pryskyřice. Takový systém je stejně jako u polyaminů dvousložkový a má obdobné využití pro dvousložková lepidla, nátěrové hmoty a tmely [1,5].

1.2.4 Vytvrzování anhydridy polykarboxylových kyselin

Další důležitou skupinou tvrdidel jsou anhydridy. Tyto systémy jsou používány zejména pro lití, impregnační a laminační pryskyřice v elektronice v kombinaci s nízkomolekulárními pryskyřicemi. Pro nátěrové a práškové hmoty se používají v kombinaci s výše molárními pryskyřicemi. Ve dvoustupňové reakci anhydridu s epoxidem vznikají diestery. V první fázi dochází k otevření anhydridového kruhu (Obr. 19), který reaguje s hydroxylovou skupinou a vzniká kyselý monoester. Vzniklá karboxylová skupina reaguje s epoxidovou skupinou za vzniku hydroxyesteru (Obr. 20), který obsahuje hydroxylovou skupinu a ta opět reaguje s anhydridem [5].



Obr. 19 - Reakce anhydridu s hydroxidem [5]



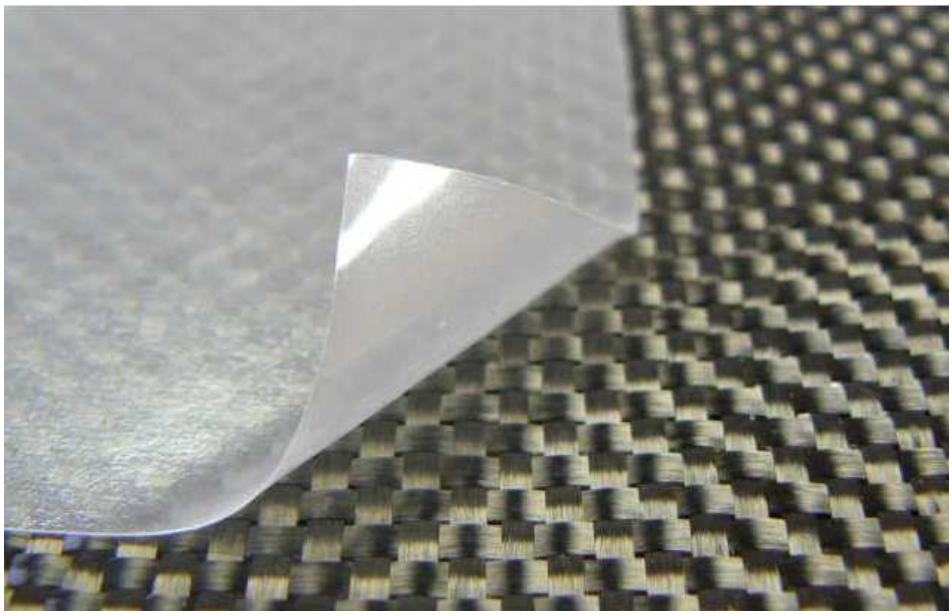
Obr. 20 - Reakce karboxylové skupiny s epoxidovou skupinou [5]

V průběhu reakce se používají alkoholy a fenoly jako katalyzátory. Reakce běží v poměru jedna epoxidová skupina na jednu molekulu anhydridu dikarboxylové kyseliny. V průběhu reakce se používají urychlovače např. benzyldimethylamin. Je možné použít jak kapalné tak tuhé anhydridy, které je třeba rozpustit v EP. Průmyslově používané kapalné anhydridy jsou např. anhydrid kyseliny dodecenyljantarové, methyl nadic anhydrid. Zástupcem pevných anhydridů jsou např. ftalanhydrid [1,9].

1.3 Aplikace epoxidových pryskyřic

EP se osvědčily v mnoha odvětvích průmyslu a to v závislosti na způsobu přípravy jako lepidla, nátěrové hmoty nebo licí pryskyřice, s příměsemi dále tvoří různé typy laminátů. EP jsou hlavní pojivovou součástí většiny kompozitů, kde tvoří pojivou matrici, jež je prosycena plnivem. Využívají se také v domácnostech, kde nachází uplatnění hlavně jako nátěrová hmota zpevňující povrch, jež je následně odolný proti vlhkosti. Používané jsou zejména pro exteriéry, a to hlavně pro svou odolnost vůči povětrnostním podmínkám a stárnutí. Prakticky neoddělitelně přilnou k povrchu a po vytvrzení jej stoprocentně chrání. Obecně lze říci, že EP mají dobře vyvážené mechanické, chemické a elektrické vlastnosti. Dále mohou být upraveny jako ohnivzdorné nebo dokonce samozhášivé.

Většinou se používá tekutá forma EP. Firma 5M vyvinula EP v pevném stavu, což přináší mnohdy zefektivnění aplikace. Pryskyřice je ve formě folie o přesně definované tloušťce (LETOXIT® LFX). Tato fólie je vhodná pro přípravu sendvičových struktur, v nichž je rovnoměrně rozmístěna a při teplotách okolo 120 °C dochází k tavení a následnému vytvrzování fólie [10].



Obr. 21 – Epoxidová fólie LETOXIT® LFX [10]

EP nalézají také značné uplatnění ve sportovním odvětví. Používají se na výrobu hokejek, kde propůjčují materiálu ke standardním vlastnostem dřeva lepší mechanické vlastnosti. Dále se EP využívají jako pojivo při výrobě rámů horských kol, které se v dnešní době vyrábějí z karbonových vláken.

Obr. 22- Karbonový rám s EP plnivem [11]

Epoxidy najdeme i v dalších sportovních odvětvích jako jsou zimní sporty. Tím největším je asi sjezdové lyžování, ve kterém tvoří epoxidy neoddělitelnou součást struktury lyží. Epoxidy zde slouží opět jako pojivo jednotlivých vrstev samotné lyže. Při nanášení vrstev sendvičové struktury jsou tyto spojovány EP v tekuté formě. Po nanesení poslední strukturní vrstvy je samotná lyže zabalena do fólie. Ze struktury lyže je za pomocí vakua odvedena přebytečná pryskyřice a lyže se následně vytvrzuje při teplotách okolo 120 °C v sušárně [12].

Obr. 23 – Sendvičová struktura lyže Stöckli [12]

2 VYTVRZOVÁNÍ POMOCÍ UV ZÁŘENÍ

Vytvrzování UV zářením je průmyslově využívanou metodou pro polymerní nátěry. Před mnoha lety bylo průmyslové použití nátěrových hmot limitováno odpařováním rozpouštědla při schnutí nátěru. Další možností je vytvrzování nátěrů teplem, což je z ekonomického hlediska náročnější způsob. Vytvrzování UV zářením má mnoho výhod. Mezi hlavními je ekonomická nenáročnost a téměř nulové odpařování rozpouštědla během reakce. Důležitou složkou přidávanou do pryskyřice je fotoiniciátor, který absorbuje energii z UV záření a iniciuje následnou síťovací reakci pryskyřice [13].

Výhody UV vytvrzování:

- rychlá vytvrzovací odezva
- ekonomicky výhodné
- rychlost reakce
- minimální výpary

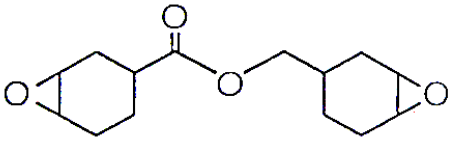
Většina UV tvrditelných oligomerů má vysokou viskozitu. Snížení viskozity u akrylátů může být dosaženo přidáním jiného oligomeru nebo ohřevem pryskyřice. Pro EP tvrditelné UV zářením je pro regulaci viskozity možno použít alkoholy, glykoly a glykol ethery, které zároveň zlepší flexibilitu materiálu [13].

Výhody UV pryskyřic:

- velmi malé smrštění při vytvrzování
- výborná adheze na různé materiály
- mála míra škodlivosti při styku s pokožkou
- výborná kombinace pevnosti a flexibility
- výborné elektrické a bariérové vlastnosti
- bez zápachu

- chemická a povětrnostní odolnost

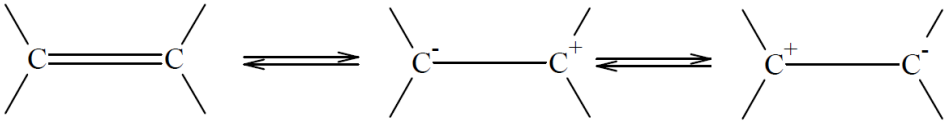
Cykloalifatické epoxidy jsou jedním z typu EP, jež jsou tvořeny cyklickou a alifatickou částí (Obr. 24), které rychle síťují v přítomnosti silných kationtových iniciátorů. Byly vyvinuty takové fototoiniciátory, které je možné ve směsi s pryskyřicí skladovat více než 2 roky, za předpokladu nejsou-li vystaveny UV záření. UV tvrditelné cykloalifatické epoxidy je možné použít k nátěrům plastů. Výbornou adhezi vykazují k nejběžnějším polymerům jako je PET, PE, HDPE, PP, PS a PVC. Výhodou je zejména dosahování vysoké výrobní produkce díky rychlosti vytvrzování [13].



Obr. 24 – Cykloalifatický epoxid 3,4-epoxycyklohexylmethyl-3,4-epoxycyklohexan karboxyl [14]

2.1 Iontová polymerace

Oproti radikálové polymeraci má iontová polymerace složitější mechanismus. Jsou to řetězové reakce, u nichž je aktivním centrem ion C^+ u kationové a C^- u aniontové polymerace nebo soustava necelých nábojů δ^+, δ^- vázaných v komplexu na pevném nosiči, při komplexně koordinačních polymeracích. Iontové polymerace jsou vysoce selektivní reakce. Kationtovým způsobem polymerují monomery se substituenty donorového typu. Aniontově polymerují naopak monomery se substituenty akceptorového typu. Iontově polymerují sloučeniny s nenasycenými vazbami, jelikož tyto mohou být polarizovány heterolyticky (Obr. 25**)** [8,15].



Obr. 25 – Polarizace nenasycené vazby [8]

Rychlost reakce je vysoká, avšak její přesný mechanismus není doposud zcela znám. Iontová polymerace může probíhat za velmi nízkých teplot. Polydisperzita je při těchto reakcích značně vysoká a navíc je zde rozdílný způsob terminace. Z důvodu stejných nábojů na koncích řetězce, které se odpuzují, není možný způsob rekombinace, jak je tomu v případě radikálové polymerace. V případě iontové polymerace se jedná o tzv. „živou polymeraci“, kdy náboje na koncích řetězců nejsou spotřebovávány a reakce se sama zastaví až v okamžiku, kdy se spotřebuje veškerý monomer z původní reakční směsi. Iontová polymerace je méně častá než radikálová [8,15].

Popis iontové polymerace je nesnadný z důvodu nesnadného provedení pokusu za stejných předpokladů, což ovlivňuje celkovou reakci. Velkou roli zde hraje teplota a vlhkost, kde s rostoucí teplotou roste rychlost reakce a naopak se zvyšující se vlhkostí se rychlost reakce snižuje. Samotná polymerace je iniciována ionty a iontovými páry [15].

Iontová polymerace se dělí na:

- **Aniontovou polymeraci –** reakce probíhá aniontovým způsobem, kdy na koncích řetězců vzniká anion, který zprostředkovává růst makromolekul**.**

$$\sim\text{-}M^-_n + M \rightleftharpoons \sim\text{-}M^-_{n+1} \quad (2)$$

- **Kationtovou polymeraci - –** reakce probíhá kationtovým způsobem, kdy na koncích řetězců vzniká kation, který zprostředkovává růst makromolekul**.**

$$\sim\text{-}M^+_n + M \rightleftharpoons \sim\text{-}M^+_{n+1} \quad (3)$$

Popis iontového mechanismu reakce je mnohdy složitější než zjednodušený model volného iontu. Při iniciaci monomer získá nebo ztrácí elektrony, čímž vznikají ionty. Vedle nedisociované sloučeniny mohou být přítomny molekuly s polarizovatelnou vazbou, iontový pár spojen elektrostatickými silami, iontový pár oddělený molekulami rozpouštědla a disociovaný iontový pár. Všechny formy iontů se účastní iontové polymerace a určují její rovnovážný průběh [8,15].

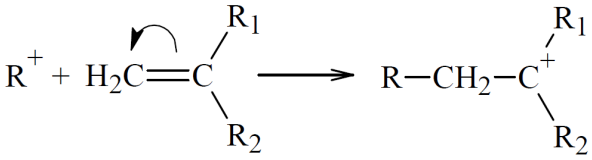
Pro průběh iontové reakce je nutná přítomnost rozpouštědla. Rozpouštědlem může být samotný monomer nebo polární rozpouštědlo s velkou solvatační schopností. Na druhu rozpouštědla závisí rychlost růstu řetězců. Vhodná rozpouštědla jsou ta, která umožňují vznik

aktivních center, ale nevytvářejí stabilní sloučeniny. Různé typy iontových párů ovlivňují absorbanci světelného spektra.

Iontová polymerace je vyvolaná kationty nebo anionty, které jsou součástí iniciátorů iontových polymerací. Např. u iontové polymerace, kde je jako rozpouštědlo použita silná báze, vznikají např. v dimethylsulfoxidu jako rozpouštědle anionty, které slouží jako iniciátory reakce. Podobně může skutečný iniciátor polymerace vzniknout reakcí monomeru s iniciátorem. Takto reagují alkalické kovy a hydridy při polymeraci dienů nebo tetrahydrofuranu. Vznik aktivního centra je složitý proces a je charakteristický pro daný typ monomeru [15].

2.1.1 Kationtová polymerace

O kationové polymeraci mluvíme, když aktivním centrem je kladně nabitý ion např. karbeniový (C^+) nebo oxoniový (O^+). Monomery, které lze polymerovat kationovým způsobem jsou např. isopren, styren, propylen, isobutylen, alkylvinylethery, butadien, ethylen nebo cyklické monomery jako např. cyklické ethery, laktamy a laktony [15].



Obr. 26 –Kationtový mechanismus polymerace [8]

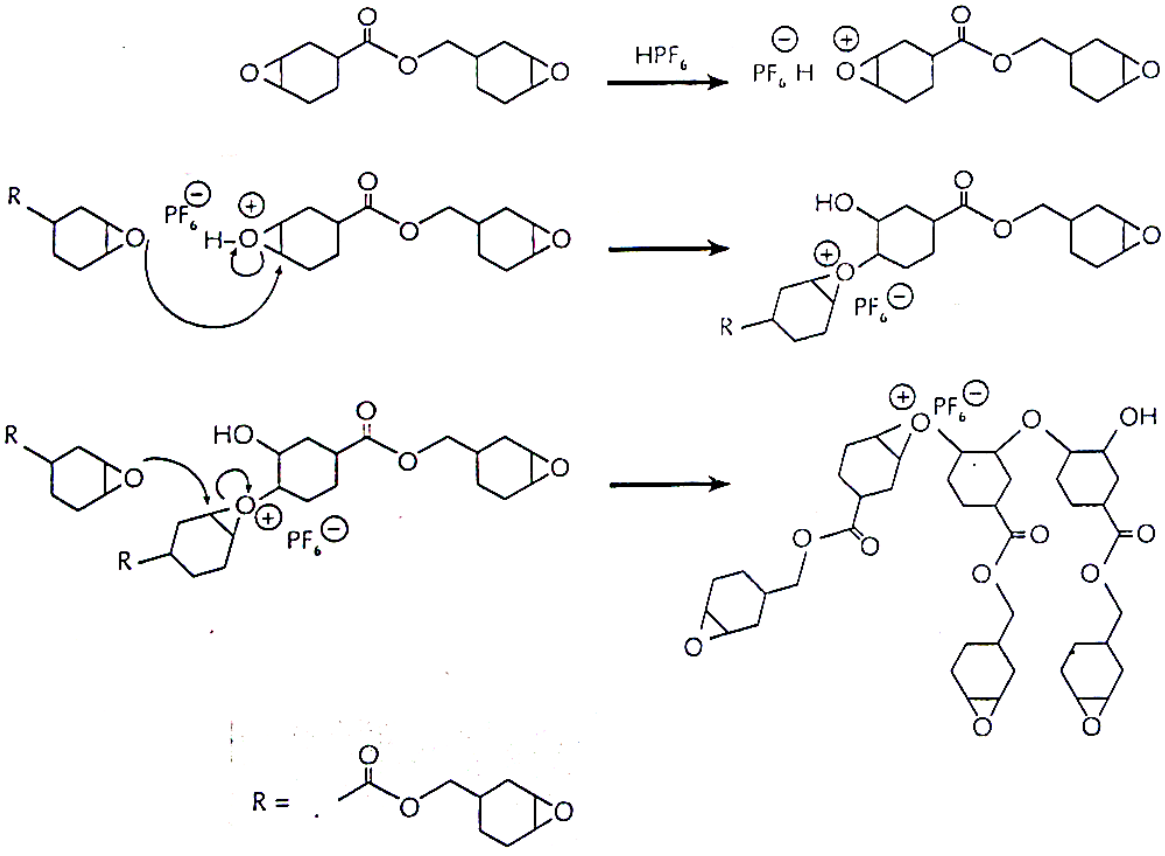
Vinylestery, akryláty, akrylonitrily a vinylhalogenidy mohou také polymerovat kationtovým způsobem, avšak jen do nízkých polymeračních stupňů. Makroionty, které v průběhu reakce vznikají, jsou velmi reaktivní a končí terminací v přenosových reakcích. Typickým příkladem tohoto principu je v průmyslové praxi často používaná kationtová reakce pro výrobu mazadel a olejů z lehkých uhlovodíků jako je polymerace indenu a kumaronu při čištění benzenu. Při této kationtové polymeraci vzniká vysokomolekulární polymer polyisobutylen a kopolymer isoprenu s isobutylenem [8,15].

Kationtově polymerují také cykloalifatické epoxidy. Základní směs vedle cycloalifatického epoxidu obsahuje fotoiniciátor kationtového charakteru. Další složky jako polyoly a jiné epoxidy mohou být přidány z důvodu modifikace vlastností. Po expozici UV zářením kationtový fotoiniciátor vytváří tzv. superkyselinu.

$$\mathrm{Ar}^{+}MF_6^{-} \xrightarrow{h\nu} H^{+}MF_6^{-} \text{ (superkyselina) [8]} \tag{4}$$

kde
Ar^{+} – směs Arylsulfonium kationt
M – fotoiniciátor

Vzniklá superkyselina z fotoiniciátoru působí jak katalyzátor pro rychlou kationtovou polymeraci epoxidu (Obr. 27) a katalyzuje také reakci mezi epoxidem a hydroxylem. Rychlost vytvrzování je jednou z výhod cykloalifatických epoxidů. Samotná kationtová polymerace je iontový proces zahrnující vysoce reaktivní kladně nabité polymerizační centra. Oproti radikálové polymeraci akrylátů obsahující nepárové elektrony a tím pádem nenabité polymerní centra, kationtový průběh reakce není zpomalován kyslíkem nýbrž zásadami, jelikož tyto neobsahují nepárové elektrony, ale jsou kladně nabité. Kationtová polymerizace je úměrná koncentraci kyselého katalyzátoru, který je úměrný koncentraci kationtového fotoiniciátoru. Rychlost reakce je také ovlivněna sílou působící kyseliny [13].



Obr. 27 – Průběh kationtové polymerace epoxidu [13]

U kationtového průběhu reakce je užíván pojem tzv. živá polymerace ve tmě. Jakmile je osvit vzorku UV zářením přerušen, kyselí katalyzátor vzniklý z fotoiniciátoru dále zprostředkovává vznik vazeb mezi monomerními jednotkami. Tato živá polymerace může probíhat i více než den po skončení UV ozařování [13].

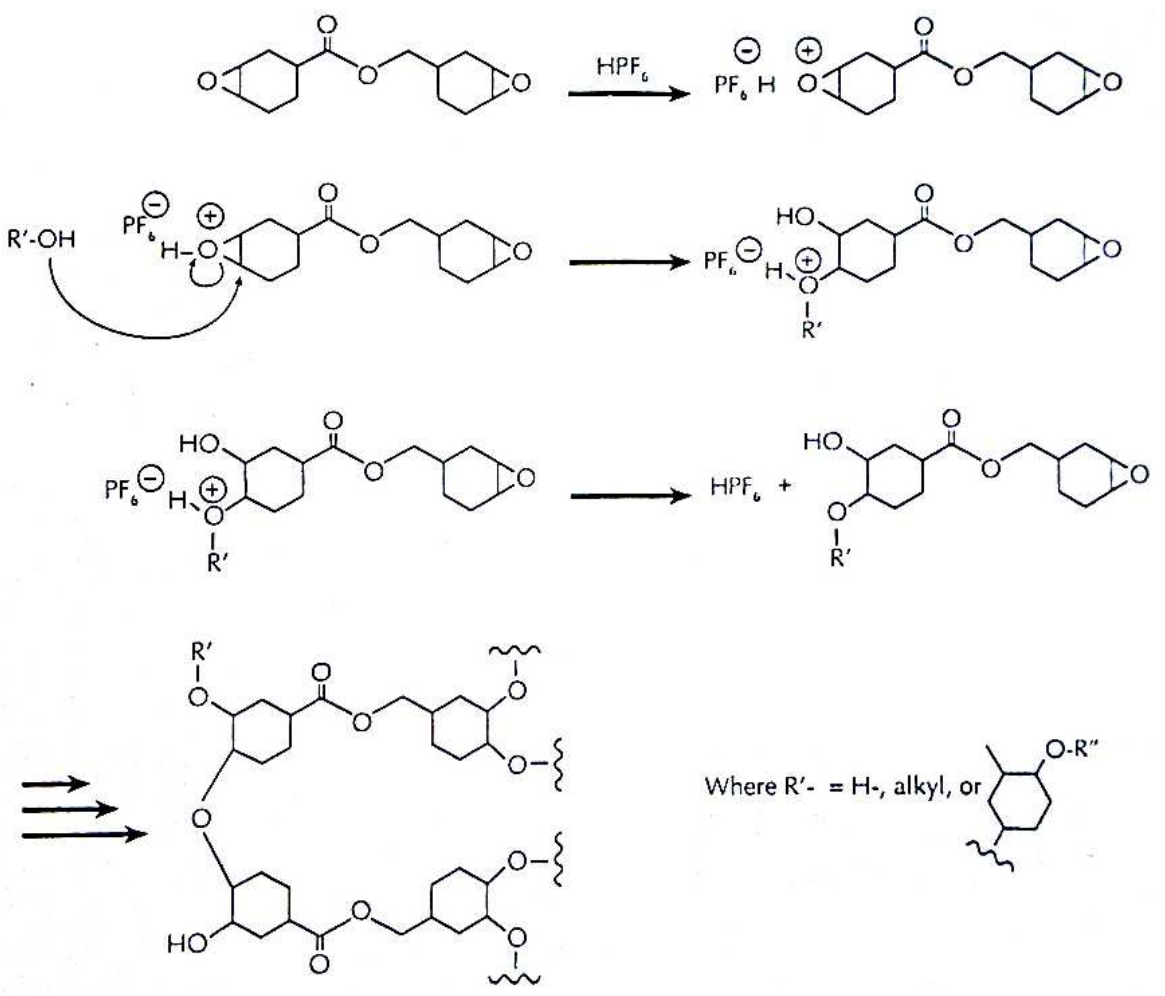
Jako látky, které vytvářejí kationty a anionty v rozpouštědlech použitých při kationtové polymeraci, lze uvést:

$$I^+I_3^- + CH_2 = CHR \longrightarrow I_3^-ICH_2 - CH^+R$$

Obr. 28 - Jód v iontové sloučenině I^+I_3 s nenasyceným uhlovodíke0 [15]

$$(C_6H_5)_3C - Cl \longrightarrow (C_6H_5)_3C^+ + Cl^-$$

Obr. 29 - Trifenylmethylchlorid se ionizuje a vzniká karboniový iont [15]

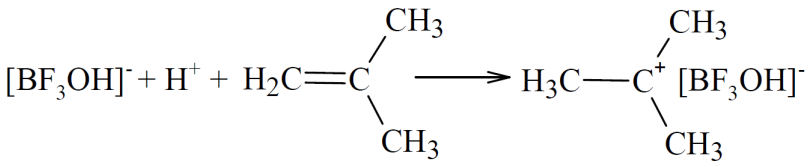


Obr. 30 –Průběh kationtové polymerace epoxidu s hydroxidem [13]

2.1.1.1 Iniciace kationtové polymerace

Kationtovou polymeraci nastartují protonové kyseliny, které slouží jako iniciátory reakce jako jsou H_2SO_4, HCl, $HClO_4$, CCl_3COOH, $H[BF_3OH]$. Protonická kyselina (Bröndstedova) disociuje za určitých reakčních podmínek a zahajuje polymeraci monomerů vznikem H^+ iontu. Aniont kyseliny by měl být málo nukleofilní a neměl by reagovat se vzniklým kationtem, jinak by vznikaly stabilní molekuly a reakce by se zatavila. Při použití halogenvodíku jako iniciátoru je možnost vzniku esterů nebo halogenidů. Pro zvýšení efektivity katalýzy je třeba do systému dodat malé množství látky – donoru proton (H_2O, ROH, RCOOH), nebo donoru kationtů (trifenylmethylfluorid) [8].

$$BF_3 + H_2O \rightarrow [BF_3OH]^- + H^+ \leftrightarrows H[BF_3OH]$$

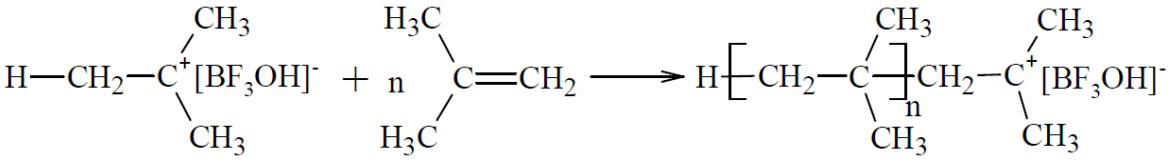


Obr. 31 - Příklad katalýzy kationtové polymerace BF_3 – s donorem proton [8]

Nejpoužívanější iniciátory kationtové polymerace jsou Lewisovy kyseliny (BF_3, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $AlCl_3$), které se mohou stát aktivními až po reakci s molekulou kokatalyzátoru. Lewisovy kyseliny jsou silně elektrofilní sloučeniny se schopností vázat elektrony z molekul s neúplnou elektronovou konfigurací. Při kationtovém mechanismu se nejčastěji používají nepolární rozpouštědla, protože polární rozpouštědla by umožňovala disociaci iontového páru tak, že by vázala protiionty. Vychází se z předpokladu, že při normálních kationtových polymeracích se iontové páry uplatní při růstové fázi a volných makrokationtů vzniká jen malé množství [8,15].

2.1.1.2 Propagace kationtové polymerace

Makromolekula roste při kationtové polymeraci vsouváním polarizovaných molekul monomeru do vytvářeného iontového páru.



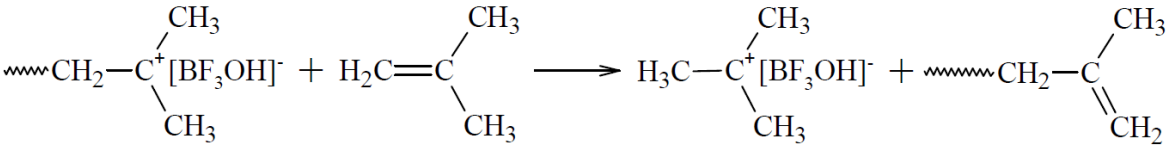
Obr. 32 – Růst makromolekuly [8]

Rychlost růstu závisí na stupni disociace iontů. Se zvyšující se disociací rychlost roste. Stupeň disociace je ovlivněn polaritou prostředí, kterou tvoří rozpouštědlo.

2.1.1.3 Terminace kationtové polymerace

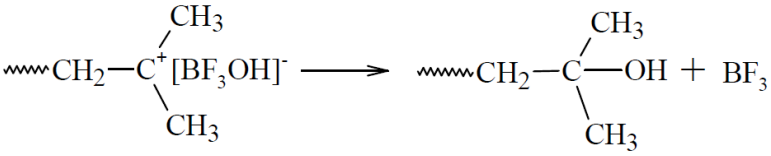
Ukončení růstu makromolekul může probíhat následujícími způsoby:

- Přenosem řetězce na monomer (nejobvyklejší)



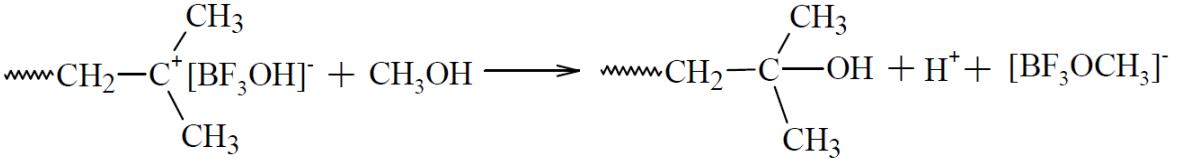
Obr. 33 – Přenos řetězce na monomer [8]

- Spontánní terminace přestavbou makroiontového páru na původní komplex + volný donor + ukončený řetězec.
- Kombinace s párovým iontem



Obr. 34 – Kombinace s párovým iontem [8]

- Za pomoci látky, která neutralizuje kation



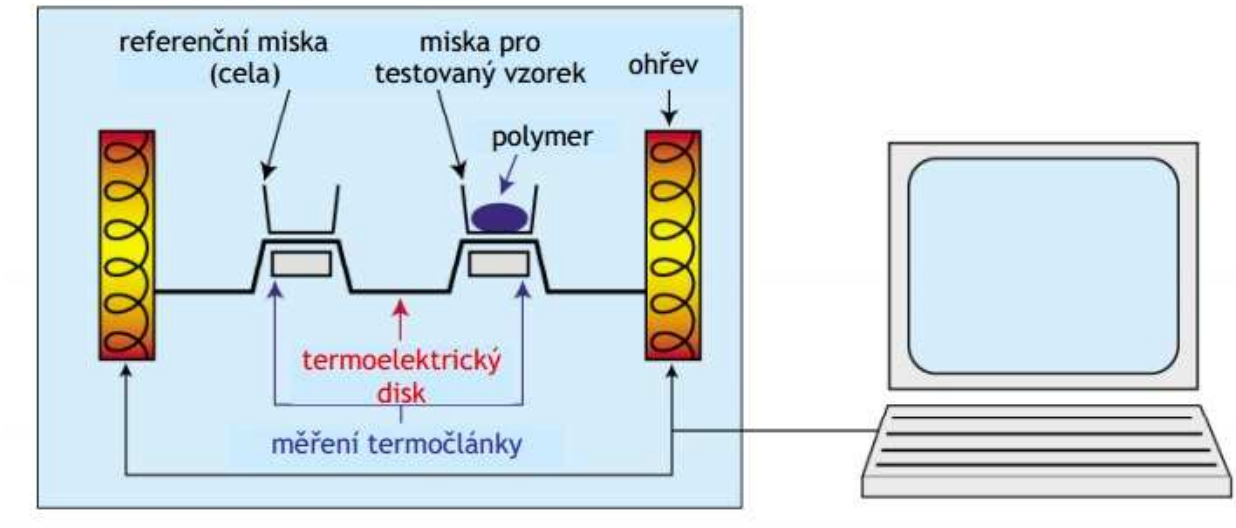
Obr. 35 – Neutralizace kationtu hydroxylovou skupinou [8]

2.1.2 Aniontová polymerace

Aniontová polymerace se od kationové liší tím, že aktivním centrem je zde karboniový iont C^-. Může se jednat o deriváty olefinů s elektronegativními skupinami, jako jsou oxirany, laktony, izokyanáty a anhydridy některých kyselin. Aniontově mohou polymerovat například estery kyseliny akrylové a metakrylové, styren, akrylonitril, dieny, epoxidy, aldehydy aj. Disociace na volné ionty může probíhat pouze v polárním prostředí, které vytváří vhodně zvolené rozpouštědlo. Rozpouštědla s polárním charakterem zajišťující dobrou solvataci monomeru při aniontové polymeraci jsou například tetrahydrofuran, pyridin, amoniak a ethylglykoldimethylether. Párovým iontem je obvykle kovový ion, který je snadněji solvatovatelný nežli objemné ionty při kationové polymeraci. Není-li prostředí dostatečně polární, neprobíhá aniontová polymerace, ale jedná se o polyinzerci. Produktem aniontové polymerace jsou blokové polymery a polydieny. Aniontovým způsobem se polymeruje také kaprolaktam a formaldehyd [8,15].

3 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE

Diferenciální skenovací kalorimetrie (anglicky Differential scanning calorimetry, zkráceně DSC) je termoanalytická technika k určení rozdílu množství dodaného tepla mezi vzorkem a referenčním materiálem jako funkce teploty. Vzorek i referenční materiál jsou během měření udržovány na prakticky identické teplotě. Obecně je teplotní program pro DSC nastaven pro lineární růst teploty s časem. Referenční materiál by měl mít dobře definovanou tepelnou kapacitu ve skenovaném rozsahu teplot [16].



Obr. 36 – Schematické znázornění metody DSC [16]

Většina fyzikálních procesů je doprovázena tepelnými změnami, které lze pomocí DSC snadno určit. Metodou DCS se určují následující parametry:

1. měrné teplo c_p
2. entalpie H a entropie S
3. rychlost krystalizace v_c, teplo krystalizace ΔH_f, krystalinita X_c
4. teplota skelného přechodu T_g
5. teplota tání T_m a teplo tání ΔH_m
6. celková kinetika polymerace
7. stupeň konverze α

Pro určení stupně konverze a rychlosti reakce z reakčního tepla lze použít následující čtyři metody [17,18].

3.1 Metoda A

Za vyšších teplot než je vytvrzovací teplota, může být celkové teplo reakce naměřené izotermním experimentem dáno ze snímaného rozdílu entalpie. Tento případ nastane pouze v případě, že všechno vytvořené teplo během reakce bylo zaznamenáno. Stupeň konverze a rychlost reakce jsou poté dány následujícími vztahy [17,18]:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{ISO}} \tag{5}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)}{\Delta H_{ISO}} \tag{6}$$

kde ΔH_{ISO} odpovídá celkovému uvolněnému teplu v izotermním experimentu

Tuto metodu lze použít, i když materiál není zcela vytvrzen, protože by nebylo zaznamenáno celkové reakční teplo [17,18].

3.2 Metoda B

Je-li provedeno po izotermním experimentu ještě dynamické měření až do vysoké teploty a získáno zbytkové teplo ΔH_{RES} , pak to značí, že získané teplo izotermním způsobem ΔH_{ISO} není celkové teplo reakce. Celkové reakční teplo je pak rovno součtu tepla izotermního a zbytkového. Pro stupeň konverze a rychlost reakce tedy platí [17,18]:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{ISO} + \Delta H_{RES}} \tag{7}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)}{\Delta H_{ISO} + \Delta H_{RES}} \tag{8}$$

3.3 Metoda C

Předchozí metoda nelze použít za předpokladu, že součet tepla zbytkového a tepla z izotermního měření je menší než celkové teplo naměřené pro stejnou reakci v dynamickém měření. V případě dynamického měření ΔH_{DYN} lze získané teplo považovat za celkové teplo reakce. Stupeň konverze a rychlost reakce se řídí následujícími vztahy [17,18]:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{DYN}} \tag{9}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)}{\Delta H_{DYN}} \tag{10}$$

V případě některých pryskyřic získané reakční teplo dynamickým způsobem neodpovídá celkovému reakčnímu teplu. Rozdíly jsou s výjimkou případů azeotropické kopolymerace zanedbatelné a teplo získané dynamickým měřením prakticky odpovídá celkovému teplu. [17,18].

3.4 Metoda D

Je-li součet reakčního tepla získaného z měření metodou A a zbytkového tepla změřeného následným dynamickým experimentem menší než teplo získané metodou C, znamená to, že jeden z experimentů není přesný, protože jejich součet by se měl rovnat. Chyba může být u takového měření přisuzována části tepla, které nemůže být zaznamenáno při izotermním experimentu z důvodu citlivosti DSC, nebo se ztratí při ustalování DSC na začátku experimentu. V tomto případě bude za celkové teplo reakce považováno teplo naměřené dynamickým experimentem a ΔH_t a (dH/dt) nebudou započítány vzhledem k části tepla, jež nebylo registrováno při izotermním experimentu. Stupeň konverze a rychlost reakce jsou následně dány vztahy [17]:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t (\Delta H_{DYN} - \Delta H_{RES})}{\Delta H_{ISO} \Delta H_{DYN}} \tag{11}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)_t (\Delta H_{DYN} - \Delta H_{RES})}{\Delta H_{ISO} \Delta H_{DYN}} \tag{12}$$

kde α a $d\alpha/dt$ naměřené na základě předešlých metod, lze použít v následujících vztazích pro kinetiku síťující reakce.

3.4.1 Izotermní kinetická analýza

Ze získaných stupňů konverze a rychlosti reakce lze získat empirické rovnice popisující kinetiku síťování. Vyhodnocení je možné izotermním nebo dynamickým experimentem [17,18].

Empirický vztah pro rychlost izotermní analýzy je dán [17-19]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \tag{13}$$

kde
k je rychlostní konstanta závislá na teplotě (mol/s)

$f(\alpha)$ je funkce závislá na stupni konverze

Rychlostní konstanta závislá na teplotě je dána Arrheniovým vztahem [17-19]:

$$k = k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \tag{14}$$

kde

k_0 je frekvenční faktor

E je aktivační energie (J)

R je univerzální plynová konstanta (J/K.mol)

T je vytvrzovací teplota (K)

Vyhodnocení izotermní analýzy se provádí buď pomocí autokatalytických modelů nebo isokonverzním odvozením. Stěžejní autokatalytický model [17-19]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \alpha^m \tag{15}$$

kde
m a *n* jsou empirické exponenty

Po zlogaritmování rovnice lze pak *k*, *m* a *n* vypočítat regresí ze závislosti stupně konverze *α* na rychlosti reakce d*α*/d*t* [17,18]:

$$\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right] = \ln k + n\ln(1-\alpha) + m\ln\alpha \tag{16}$$

V literatuře je obsažen ještě čtyř parametrový autokatalytický model [17]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(k_1 + k_2\alpha^m\right)(1-\alpha)^n \tag{17}$$

$$k = k\exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \tag{18}$$

Význam exponentů je stejný jako u předešlého případu. Tento model je nejčastěji upřednostňován v experimentech s dlouhou indukční periodou [18].

Isokonverzní odvození lze odvodit substitucí Arrheniovy rovnice (14) do vztahu pro rychlost reakce (15). Po úpravách lze získat konkrétní stupeň konverze [17,18]:

$$\ln t = A + \frac{E}{RT} \quad , (\alpha = ct) \tag{19}$$

$$A = \ln\left[\int_0^{\alpha}\frac{d\alpha}{f(\alpha)}\right] - \ln k_0 \tag{20}$$

Z rovnice (20) lze vypočítat aktivační energii ze závislosti přirozeného logaritmu času, *t*, na teplotě, *T*. Dalším možným isokonverzním odvozením je:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[k_0 f(\alpha)\right] - \frac{E}{RT} \quad , (\alpha = ct) \tag{21}$$

Na rozdíl od autokatalytického modelu isokonverzním odvozením nelze získat rychlostní konstantu Arrheniovy rovnice (14) a $f(\alpha)$ [17].

3.4.2 Dynamická kinetická analýza

V dynamickém režimu se nadefinuje konstantní vzrůst teploty, na kterém je závislá samotná rychlost reakce. Ve třech existujících postupech dynamické kinetické analýzy se využívá závislosti rychlosti reakce při různých rychlostech dynamického experimentu na reciproké teplotě při konstantním stupni konverze, kde z metody C lze vypočíst rychlost reakce a stupeň konverze. Dynamická analýza je vhodná pouze k určení aktivační energie vytvrzování. První metoda dynamické analýzy je isokonverzní odvození, které je podobné jako u izotermní analýzy [17,18]:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[k_0 f(\alpha(] - \frac{E}{RT} \quad , (\alpha = ct) \tag{22}$$

Druhou metodou je Ozawova metoda, která je definována vztahy [17,18]:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = \frac{k_0}{\varphi} \int_0^{T} e^{-(E/RT)} dT \tag{23}$$

$$\log\varphi = A' - 0{,}4567\frac{E}{RT} \tag{24}$$

kde

φ je rychlost zvyšování teploty (K/s)

Třetí metodou je Kissingerova metoda, které vztahuje rychlost zvyšování teploty φ a teploty exotermního píku reakce T_p [17,18].

$$ln\left[\frac{\varphi}{T_p^2}\right] = \ln\left[\frac{k_0 R}{E}\right] - \left[\frac{E}{RT_p}\right] \tag{25}$$

PRAKTICKÁ ČÁST

4 VYTYČENÉ CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo zjistit optimální podmínky pro vytvrzení směsi epoxidové pryskyřice a tvrdidla. Jedná se o systém, ve kterém je polymerační reakce uvedena do chodu pomocí UV záření dopadajícího na vzorek. Za předpokladu živé polymerace bylo stanoveným cílem zjištění optimální doby osvitu vzorku UV lampou a následného času potřebného k doběhnutí reakce do 100% konverze ve tmavé komoře. Iontový charakter živé polymerace byl v systému potvrzen, avšak měření nebylo možné provádět za stanovených podmínek, tedy zejména průběh reakce ve tmavé komoře po osvitu UV lampou, při kterém se reakce zastavila a dále nepokračovala. Po dalších experimentech byl cíl práce přehodnocen na zjištění optimálních podmínek pro vytvrzení zadaného systému. Tyto podmínky reakce jsou teplota, čas a intenzita UV osvitu na vzorku.

5 MATERIÁLY A METODIKA

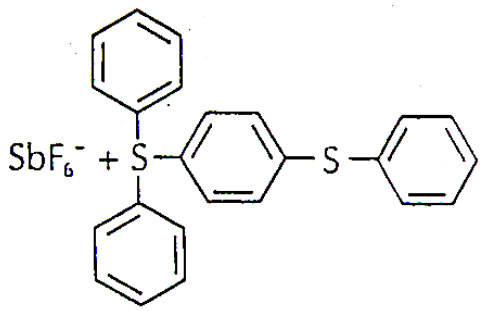
5.1 Použité materiály

5.1.1 Epoxidová pryskyřice

Byla použita pryskyřice na bázi cykloalifatického epoxidu (The Dow Chemical Company Midland, Michigan 48674, USA), která byla pro potřeby diplomové práce dodána firmou 5M. Je to nízko viskózní cykloalifatický monomer (Obr. 24) vhodný pro kationový průběh polymerace. Neobsahuje téměř žádné těkavé složky (při 20 °C se z ní neodpařují žádné látky). Jedná se o čirou kapalinu, která neobsahuje izokyanáty. Molekulová hmotnost je M_w = 131–140 g/mol. Udávaná dynamická viskozita je $\eta_{25°C}$ = 0,35 Pa.s a hustota $\varphi_{20\,°C}$ = 1,1395g/cm^3.

5.1.2 Tvrdidlo

Jako fotoiniciátor absorbující v UV oblasti byl firmou 5M dodán kationtový iniciační systém antimonového typu (The Dow Chemical Company Midland, Michigan 48674, USA, Obr. 37). Dynamická viskozita je $\eta_{25\,°C}$ = 0,075 Pa.s a hustota $\varphi_{25\,°C}$ = 1,139g/cm^3.



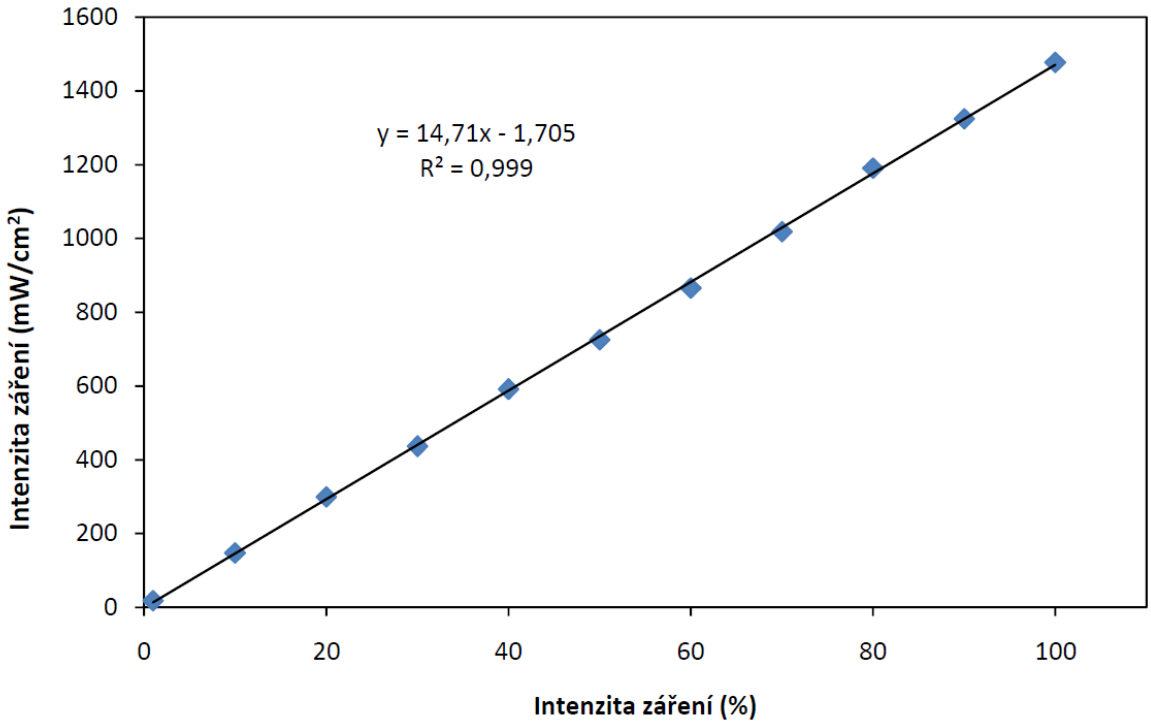
Obr. 37 – Směs arylsulfonu s hexafluoroantimonem [13]

5.2 Diferenciální snímací kalorimetrie

Měření kinetiky vytvrzování byla prováděna na DSC kalorimetru Mettler Toledo DSC 1 se zabudovaným – Star systémem (Obr. 38). K DSC zařízení byl připojen zdroj UV záření

Hamamatsu LC 8 model 9588-01. UV zařízení bylo vybaveno panelem pro ovládání intenzity záření v (%). Intenzita záření v (%) je přímo úměrná intenzitě záření v (mW/cm^2) [20].

Obr. 38 – Mettler Toledo DCS 1 [21]



Obr. 39 – Intenzita záření UV lampy [22]

5.3 Měření a příprava vzorů

Vzorky byly namíchány ze dvou složek. První složkou byla pryskyřice na bázi cykloalifatického epoxidu a druhou složkou byl UV fotoiniciátor antimonového typu. Složky byly smíchány v poměru 98 hmot.% cykloalifatického epoxidu a 2 hmot.% fotoiniciátoru s přesností na čtyři desetinná místa. Směs byla uchována v nádobách z hnědého skla po dobu maximálně jednoho týdne a poté byla namíchána nová směs pro zabránění případné fotoreakce v průběhu skladování.

Pro samotné měření na DSC přístroji bylo odváženo do hliníkové pánvičky množství vzorku cca 8–9 mg. Měření probíhalo za pokojové teploty na vzduchu. Po navážení vzorku do pánvičky byl zbytek vzorku opět uchováván v temnu při pokojové teplotě. Pánvička se vzorkem se umístila do DSC přístroje a jako referenční vzorek byla použita pánvička s vytvrzeným vzorkem z předešlého měření.

Nastavení parametrů měření bylo provedeno pomocí programu STARe Software Version 12.00 (Build 5342).

Pro osvit UV lampou byl použit filtr A9616-05, který filtruje UV záření na vlnovou délku 320–400 nm.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

Co nejvyšší konverze vzorku je možné dosáhnout vhodnou změnou reakčních podmínek, jako jsou teplota, doba a intenzita osvitu.

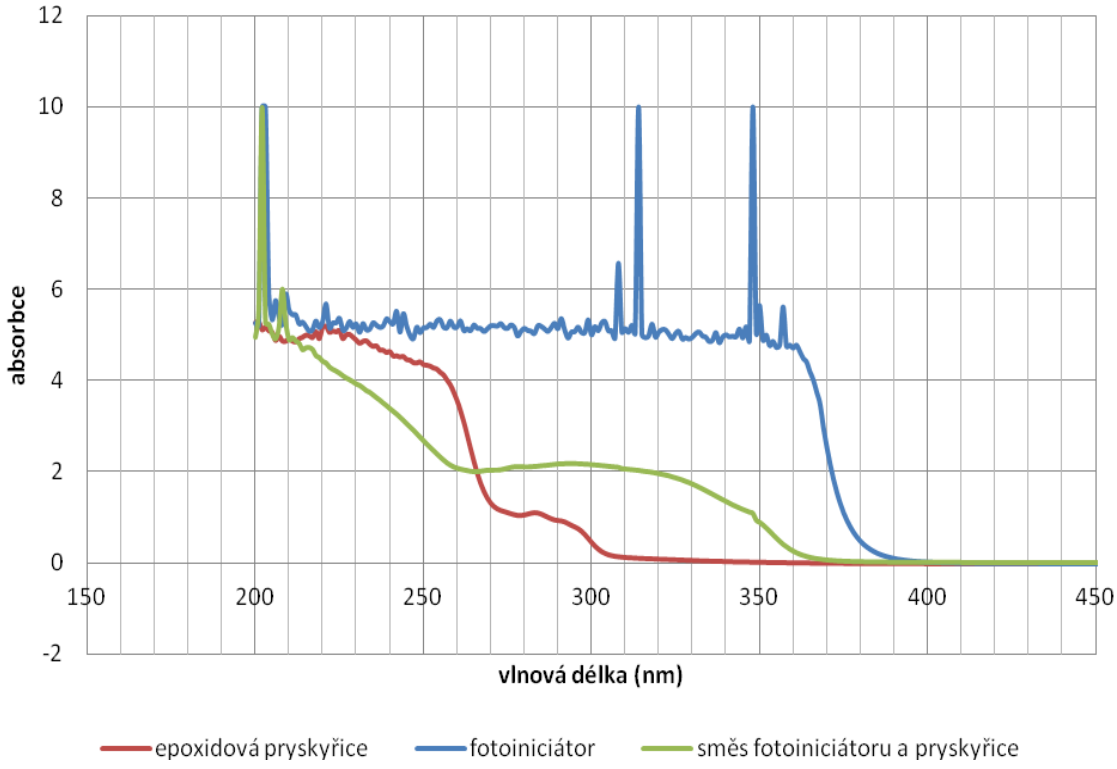
V první části experimentální studie byl vždy navážený vzorek vystaven UV záření a měřilo se reakční teplo. Po skončení ozařování byl vzorek dotvrzen zvýšenou teplotou do maximální konverze. Výsledkem jsou tedy dva exotermní píky. Integrací plochy pod píkem zjistíme reakční teplo. Celkové reakční teplo získáme součtem obou hodnot. Na základě hodnoty celkového reakčního tepla můžeme určit stupeň konverze jednotlivého vzorku pro různé reakční podmínky.

Ve druhé části experimentální studie bylo měření prováděno s různou intenzitou a dobou osvitu podobně jak tomu bylo v první části. Již samotná expozice vzorku UV záření však byla navíc prováděna při různých teplotách. Měření ve druhé části vycházelo z poznatků získaných v první části experimentální studie.

6.1 Absorbce UV záření

Před začátkem první experimentální části bylo zjišťováno, při jakých vlnových délkách nejlépe absorbují jednotlivé složky systému UV záření. Měření probíhalo za laboratorní teploty 25 °C a vlhkosti 65 %. Vzorky byly měřeny na přístroji UV/VIS spektrometr CARY 300, Varian v 1 mm křemíkových kyvetách. Jako první byla měřena absorbce EP. Ve druhém měření byl zjištěn průběh absorbce samotného fotoiniciátoru a třetí měření probíhalo pro celý systém, tedy směs fotoiniciátoru s EP v hmotnostním poměru 2 hmot.% fotoiniciátoru a 98 hmot.% pryskyřice.

Výsledky měření UV/VIS absorpce jsou zachyceny v grafu 1.



Graf 1- UV/VIS absorbce

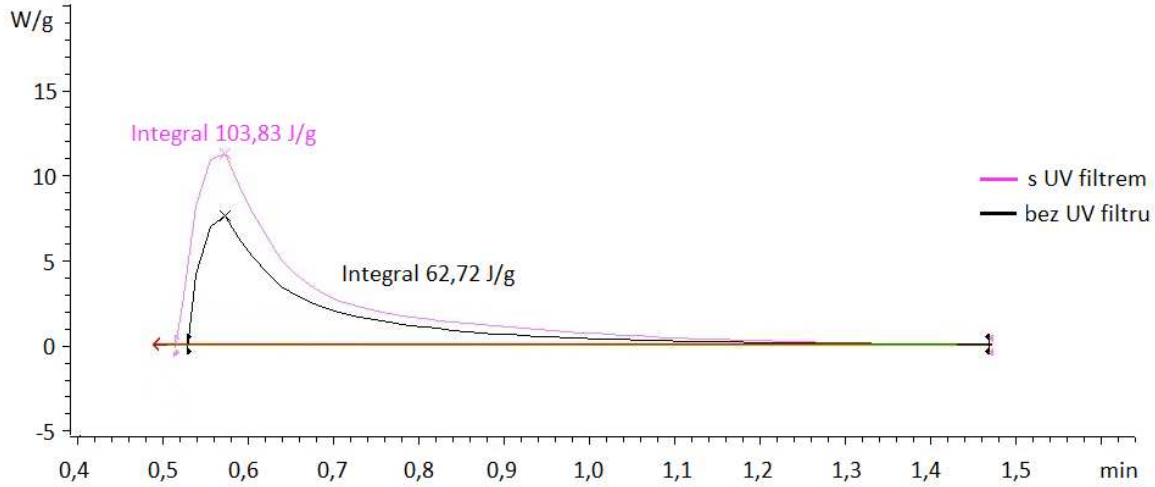
Všechna tři měření probíhala v oblasti UV záření 200–400 nm. U samotné EP začala absorbce růst od hodnoty 310 nm. Oproti tomu samotný fotoiniciátor měl dva výrazné absorbční píky a to při 315 nm a 348 nm.

Pro další měření bylo důležitým výsledkem absorpční spektrum fotoiniciátoru, na kterém byl závislý další průběh konverze. Ve směsi se podíl absorbce fotoiniciátoru posunul k 370 nm a průběh absorpčního spektra byl mírnější než v případě samotného fotoiniciátoru. Pro použitou reakční systém EP a fotoiniciátoru byl průběh pozvolný. Začátek absorbce nastal při vlnové délce 370 nm a stoupal až 300 nm, kde mírně klesal po hodnotu 260 nm a následně rostl až k 210 nm.

Na základě výsledků získaných absorbcí UV spektra byl pro další experiment použit UV filtr A9616-05 s rozsahem vlnových délek 320–400 nm, jelikož tento propouští UV záření ve vhodném rozsahu pro samotný průběh vytvrzovací reakce a zároveň eliminuje možnost ohřevu vzorku infračerveným spektrem světelného paprsku.

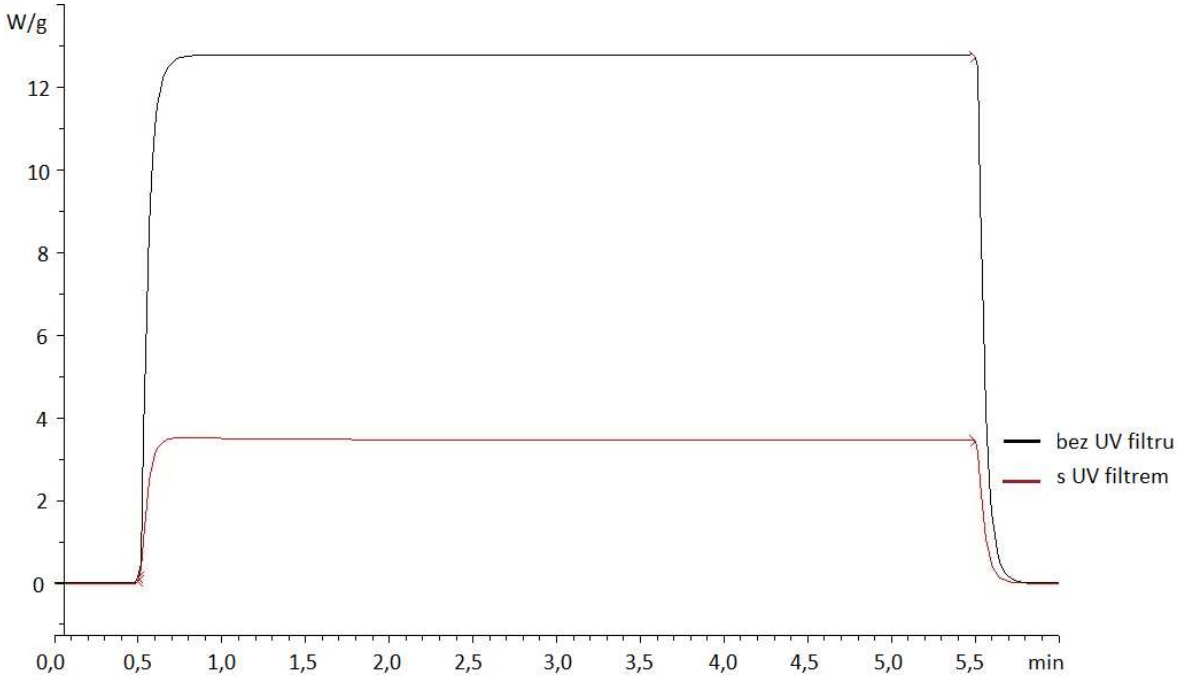
6.2 Použití UV filtru

Předmětem experimentu s UV filtrem A9616-05 s rozsahem vlnových délek 320 – 400 nm bylo, zda jeho použití ovlivní stupeň konverze vytvrzeného vzorku. Měření probíhalo za stejných podmínek jak pro experiment s UV filtrem tak pro experiment bez UV filtru. Zvolený čas osvitu byl 60 s při intenzitě UV lampy 20 %. Následně bylo vyhodnoceno odečtením plochy pod píkem množství energie převedené na 1 g vzorku, které bylo vydáno pro zesíťování vzorku.



Graf 2 – Porovnání použití UV filtru

Při použití UV filtru byl stupeň zesíťování UV zářením vyšší s hodnotou 103,83 J/g. V případě měření bez UV filtru byla tato hodnota pouze 62,72 J/g. Rozdíl tedy činil 40 % (graf 2).



Graf 3 – Porovnání vyzářené energie s UV filtrem a bez UV filtru

Jak je patrné z grafu 3, při použití UV filtru byl vzorek vystaven konstantnímu proudu světelné energie 3,7 W/g po dobu 300 s. Bez UV filtru za stejných podmínek činil proud světelné energie 12,4 W/g. I při vyšší energii dopadající na vzorek při měření bez UV filtru je efektivita síťování nižší, než je tomu při použití UV filtru. Tímto experimentem se prokázala účinnost UV filtru pro danou směs EP a fotoiniciátoru.

6.3 První část experimentální studie

Na vahách s přesností na dvě desetinná mg místa byl navážen vzorek epoxidové pryskyřice s tvrdidlem o hmotnosti cca 8 mg. Pánvička se vzorkem byla vložena do DCS přístroje, ke kterému byla připojena UV lampa.

Reakční podmínky:

- Intenzita UV záření – 1 %, 5 %, 10 % a 20 %
- Doba osvitu – 10 s, 30 s, 60 s, 120 s, 210 s a 300 s
- Teplota – 25 °C

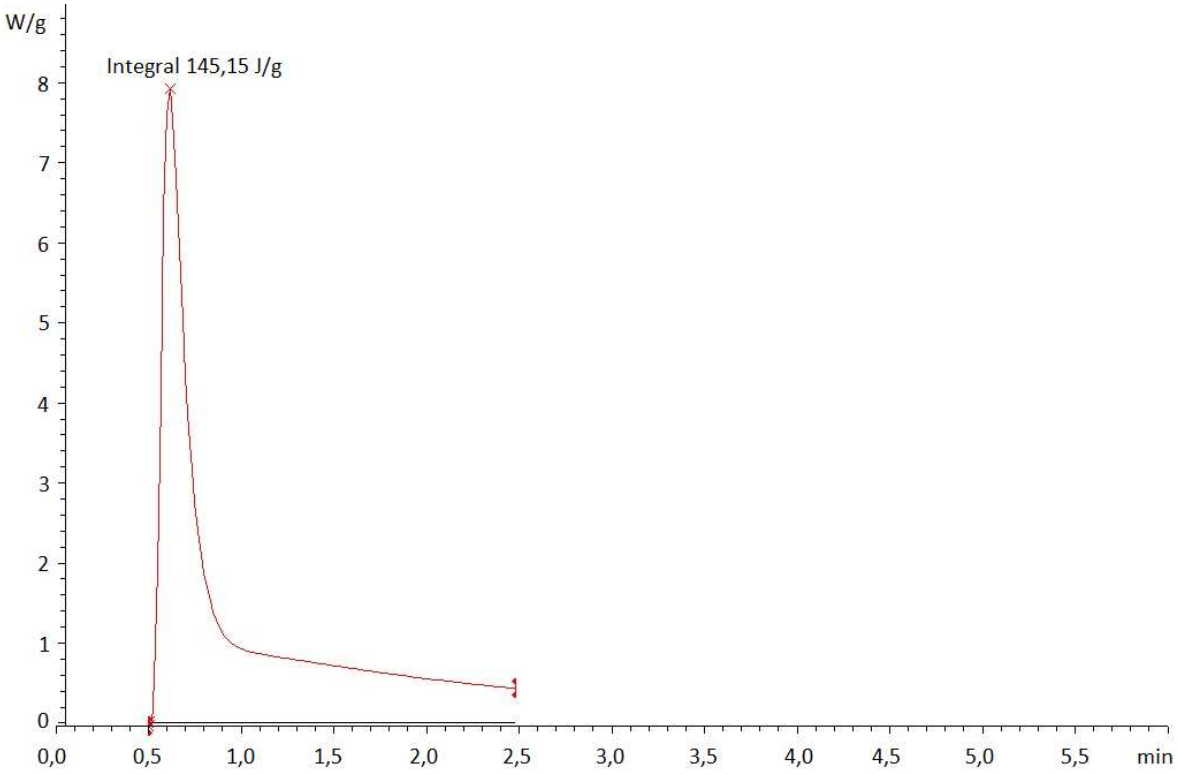
Po skončení osvitu byla lampa odpojena od DSC přístroje a měření dále pokračovalo monitorováním tepelného dotvrzení iniciovaného vzorku při zvýšené teplotě 120 °C do maximální konverze vzorku.

Po skončení měření každého vzorku, byl pro další měření použit předešlý vzorek jako referenční, jelikož vytvrzený vzorek z předešlého experimentu vykazoval v následném experimentu nejvyšší stupeň stability měření, které se podařilo dosáhnout pro dané podmínky vytvrzování. Experiment probíhající s referenčním vzorkem den starým nebylo možné vyhodnotit, jelikož výsledná křivka se značně lišila od ostatních. Tento fakt zřejmě ukazuje na uvolnění napětí, které vzniklo ve vzorku během vytvrzení a obecně se v takovém systému nazývá vitrifikace (viz. níže).

Ukázkový příklad vyhodnocení pro UV 5 % a dobou osvitu 120 s:

1. **Síťování světlem**

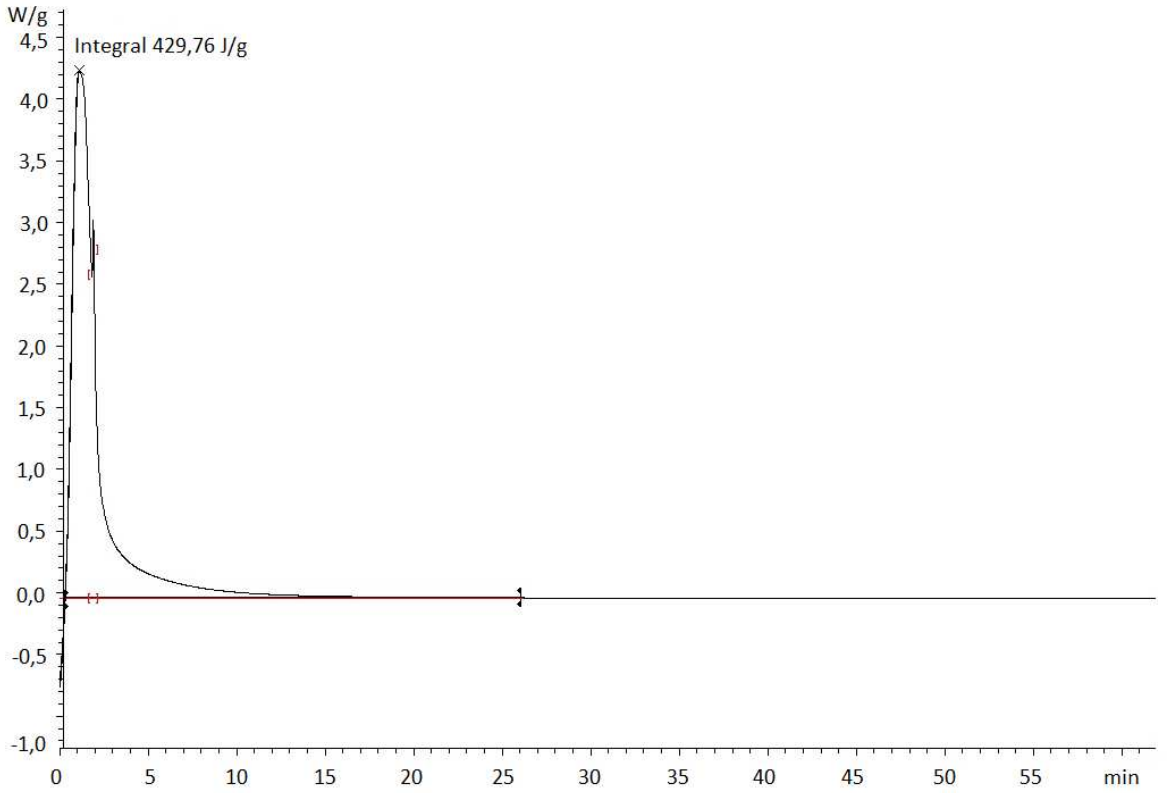
Fotoiniciované síťování je děj exotermní, což se projeví na kladném rostoucím píku v DSC záznamu. Osvit UV lampou byl nastaven 30 s po začátku experimentu. Zvolený typ base line byl pro vzorky „*base line zero*“, což znamená, že plocha pod píkem byla odečítána od y = 0. U všech vzorků byl v softwaru zvolen přepočet navážky na jeden gram, aby bylo měření objektivní. Výsledné odečtené teplo reakce bylo tedy v daném případě 145,15 J/g.



Graf 4 – Výsledný pík po 120 s osvitu 5% UV zářením při teplotě 25 °C

2. Dotvrzení teplem

Dotvrzení teplem následovalo po první fázi osvícení vzorku UV lampou. Tím vznikly ve vzorku ionty, které dále reagovaly při tepelném dotvrzení, což se projevilo opět na exotermním charakteru píku. Každý vzorek se nechal dotvrdit do maximální možné konverze daného experimentu. Při odečítání plochy píku byla použita *"base line horizontal right"*, která se rovnala konečnému ustálenému tepelnému toku na konci experimentu. Odečtené teplo reakce bylo v daném případě 429,76 J/g.



Graf 5 – Výsledný pík po dotvrzení teplem 120 °C po dobu cca 25 minut

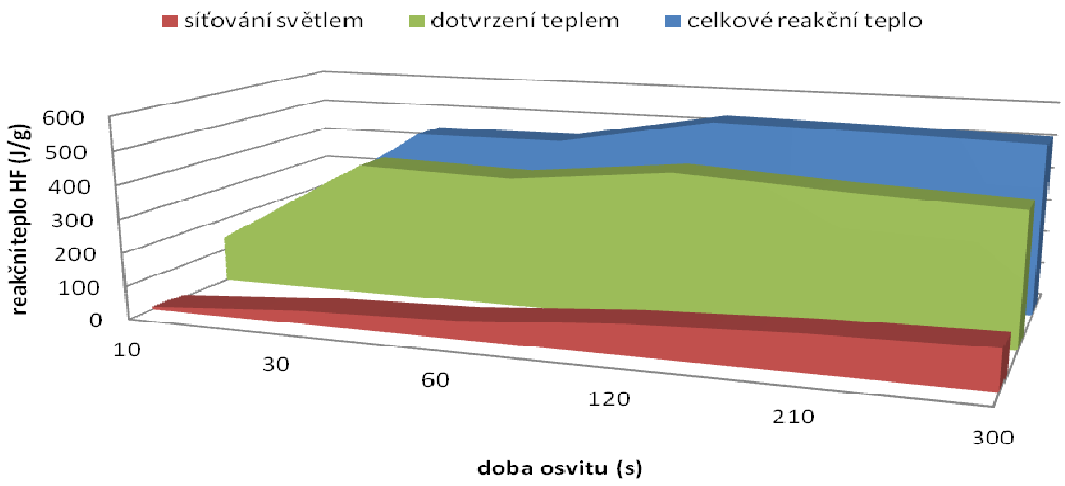
Po sečtení reakčních entalpií obou píků byla získána hodnota celkového reakčního tepla pro daný případ 574,91 J/g.

Nejvyšší dosažené reakční teplo v rozsahu sledovaných reakčních podmínek bylo 585,32 J/g pro vzorek při intenzitě UV záření 5 % a době osvitu 300 s. Podle této nejvyšší hodnoty, která tedy představuje 100 % konverzi, byly vypočítány stupně konverze pro ostatní experimenty.

Naměřené hodnoty první části experimentální studie znázorňují následující tabulky a grafy.

Intenzita – UV 1 %				
	síťování světlem	dotvrzení teplem	celkové reakční teplo	stupeň konverze
doba osvitu (s)	HF_{UV} (J/g)	$HF_{tep.}$ (J/g)	HF (J/g)	%
10	7,87	140,36	148,23	25,32
30	39,79	403,81	443,60	75,79
60	54,20	392,17	446,37	76,26
120	89,85	439,69	529,54	90,47
210	109,61	413,46	523,07	89,36
300	118,00	394,88	512,88	87,62

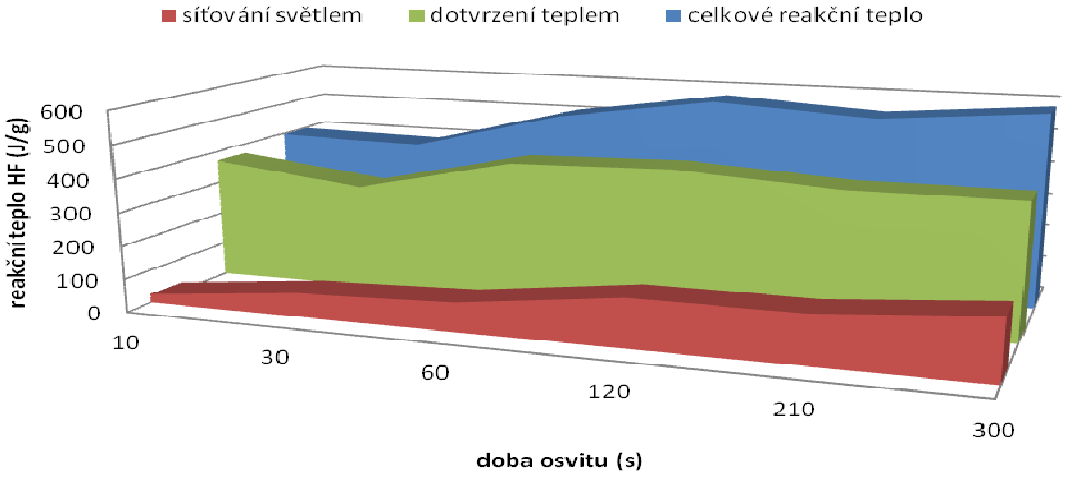
Tabulka 1 – Naměřené hodnoty pro 1% intenzitu UV záření



Graf 6 – Znázornění světelného a tepelného reakčního tepla na celkovém reakčním teple pro UV 1 %

Intenzita – UV 5 %				
	síťování světlem	dotvrzení teplem	celkové reakční teplo	stupeň konverze
doba osvitu (s)	HF_{UV} (J/g)	$HF_{tep.}$ (J/g)	HF (J/g)	%
10	25,93	371,06	396,99	67,82
30	71,53	316,74	388,27	66,33
60	87,00	419,19	506,19	86,48
120	145,15	429,76	574,91	98,22
210	144,69	401,36	546,05	93,29
300	182,60	402,72	585,32	100,00

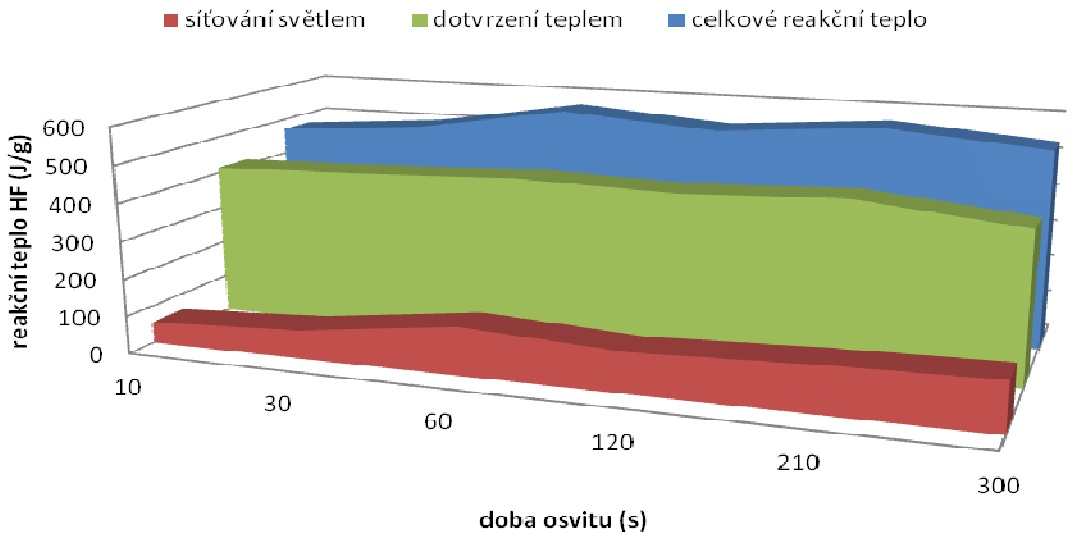
Tabulka 2 - Naměřené hodnoty pro 5% intenzitu UV záření



Graf 7 - Znázornění světelného a tepelného reakčního tepla na celkovém reakčním teple pro UV 5 %

Intenzita – UV 10 %				
	síťování světlem	dotvrzení teplem	celkové reakční teplo	stupeň konverze
doba osvitu (s)	HF_{UV} (J/g)	$HF_{tep.}$ (J/g)	HF (J/g)	%
10	56,38	415,07	471,45	80,55
30	76,43	424,98	501,41	85,66
60	128,42	439,92	568,34	97,10
120	106,48	429,45	535,93	91,56
210	122,52	444,65	567,17	96,90
300	131,21	401,19	532,40	90,96

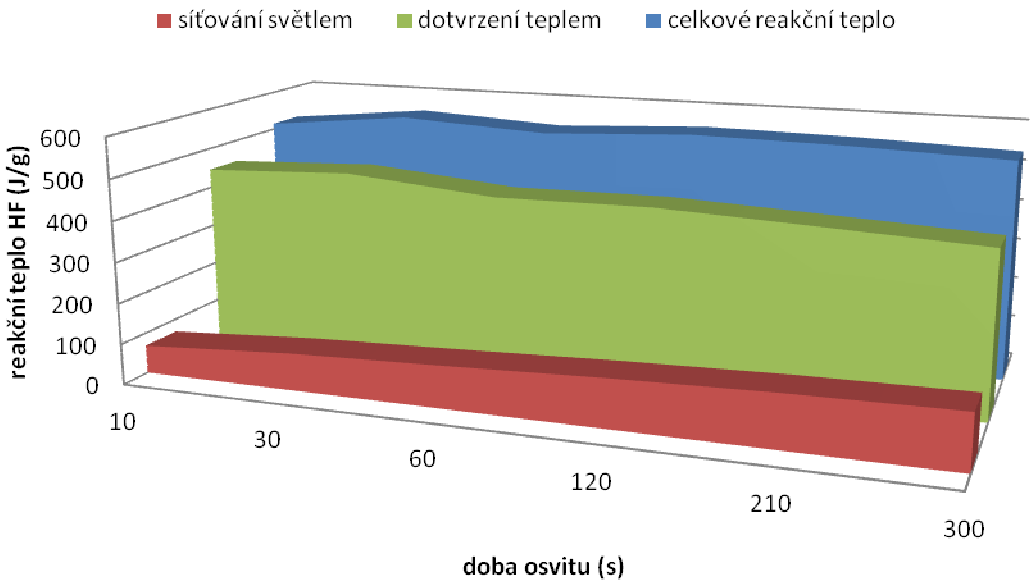
Tabulka 3 - Naměřené hodnoty pro 10% intenzitu UV záření



Graf 8 - Znázornění světelného a tepelného reakčního tepla na celkovém reakčním teple pro UV 10 %

Intenzita – UV 20 %				
	síťování světlem	dotvrzení teplem	celkové reakční teplo	stupeň konverze
doba osvitu (s)	HF_{UV} (J/g)	$HF_{tep.}$ (J/g)	HF (J/g)	%
10	68,83	446,17	515,00	87,99
30	91,01	462,45	553,46	94,56
60	103,83	430,12	533,95	91,22
120	118,48	434,47	552,95	94,47
210	129,28	419,05	548,33	93,68
300	134,92	402,40	537,32	91,80

Tabulka 4 - Naměřené hodnoty pro 20% intenzitu UV záření



Graf 9 - Znázornění světelného a tepelného reakčního tepla na celkovém reakčním teple pro UV 20 %

Z naměřených hodnot je patrné, že největší podíl na celkovém reakčním teple má právě tepelné dotvrzené vzorku. Síťování světlem je u všech intenzit mnohem nižší a podílí se na celkovém reakčním teple v rozmezí od 5–30 %. Nejvyšší tepelný tok zapříčiněný UV zářením byl při UV 5 % s dobou osvitu 300 s a tato hodnota byla 182,60 J/g.

6.3.1 Vyhodnocení první části experimentální studie

Z dosavadního měření byl sestrojen graf 10, který ukazuje průběh stupně konverze na době osvitu pro všechny čtyři intenzity. Pro intenzitu UV 1 % a UV 5 % hodnoty rostou až do 120 s, kde dochází ke stagnaci stupně konverze. Po poklesu konverze při době osvitu 210 s pro UV 5 % dochází v dalším měření k mírnému nárůstu konverze až na zvolenou hodnotu 100% konverze. S rostoucí intenzitou UV záření dochází k postupnému snižování doby osvitu potřebné k maximální konverzi pro danou intenzitu UV. Při UV 10 % je nejvyšší stupeň konverze při 60 s osvitu a to 97,1 %. Při UV 20 % se doba osvitu ještě zkrátila na 30 s a konverzi 94,56 %. Je zřejmé, že se zvyšující se intenzitou UV záření na povrch vzorku dopadá větší množství energie, kterou vzorek absorbuje a následně roste stupeň konverze. V porovnání intenzity UV záření 1 % a 20 % pro dobu osvitu 10 s je rozdíl až 60 % ve stupni konverze, což značí, že 1% intenzita neposkytne dostatek energie fotoiniciátoru, který by dal za vznik iontům na monomeru a následné polymeraci při tepelném do-

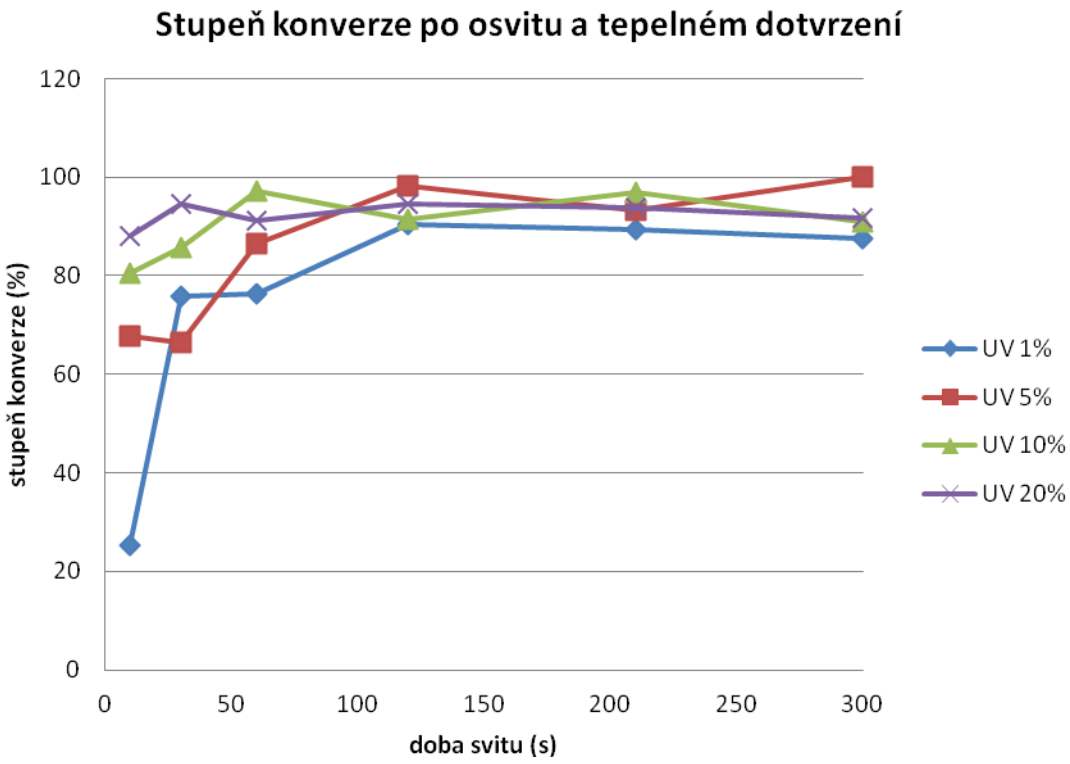
tvrzení. To samé platí pro obě krajní intenzity UV záření v porovnání při dotvrzení teplem, kdy tepelný tok je po osvitu UV 1 % nižší o 70 %.

Jak bylo zjištěno z experimentů, reakce systému vůbec neprobíhá při absenci osvitu vlnových délek 200–400 nm charakteristické pro UV záření. Při jednom měření byl neozářený vzorek vložen do sušárny na 24 h při 120 °C. Po vyndání vzorku z trouby byl jeho stav stále tekutý bez známky jakéhokoliv stupně konverze. Z toho lze usuzovat, že 1% intenzita při krátké době svitu je nevhodná.

K ustálení stupně konverze dochází při době osvitu 120 s. Se zvyšující se dobou osvitu se hodnoty celkového reakčního tepla mění pouze nepatrně. Z grafu 10, kde je zachycen průběh konverze, se vycházelo následně při dalších experimentech.

Z první části experimentální studie byla vybrána pro další měření intenzita UV záření 5 % a 10 %. Tyto intenzity se zdály být v průběhu měření jako nejvhodnější, z důvodu nejlépe čitelného průběhu konverze u vzorků. 1% intenzita UV záření se jevila jako nedostačující pro rychlejší průběh reakce a naopak 20% intenzita vykazovala rychlý nárůst stupně konverze v krátkých časech, ale neukázalo se, že by byla přínosná pro další zvyšování stupně konverze. Nejzajímavější bylo UV záření s intenzitou 5 %, které při 120 s osvitu zapříčinilo stupeň konverze o 10 % vyšší než pro 20% intenzitu UV záření.

Každý vzorek byl dotvrzován při 120 °C, protože vzniklé náboje nebyly schopny pokračovat v síťování. Tento fakt lze vysvětlit pomocí tzv. vitrifikace. Podstatou vitrifikace je, že vzniklý náboj je uzavřen mezi makromolekulami a není schopen další reakce. Se zvyšující se teplotou se pohyb řetězců zvyšuje a tím dochází k uvolňování náboje a následné reakci.



Graf 10 – Stupeň konverze po osvitu a tepelném dotvrzení

6.4 Druhá část experimentální studie

Ve druhé části experimentální studie se vycházelo z poznatků získaných z předešlých měření. Jako optimální intenzity UV záření byly vyhodnoceny UV 5 % a UV 10 %.

Jelikož se rychlost a stupeň síťování za běžných podmínek 25 °C ukázala jako málo efektivní z důvodu vitrifikace reagujícího náboje, byly další experimenty zkoumány při různých teplotách bez konečného dotvrzení vzorků při zvýšené teplotě 120 °C. V průmyslovém využití fotopolymerace je důležitá ekonomická složka průběhu procesu. Je zřejmé, že ekonomicky nejnáročnější v celém procesu síťování je především dodání tepelné energie do systému. Naproti tomu je fáze světelného síťování vzorku, z ekonomického hlediska méně významná. Cílem experimentů bylo zjistit optimální podmínky pro vytvrzení směsi EP a fotoiniciátoru.

Reakční podmínky experimentu:

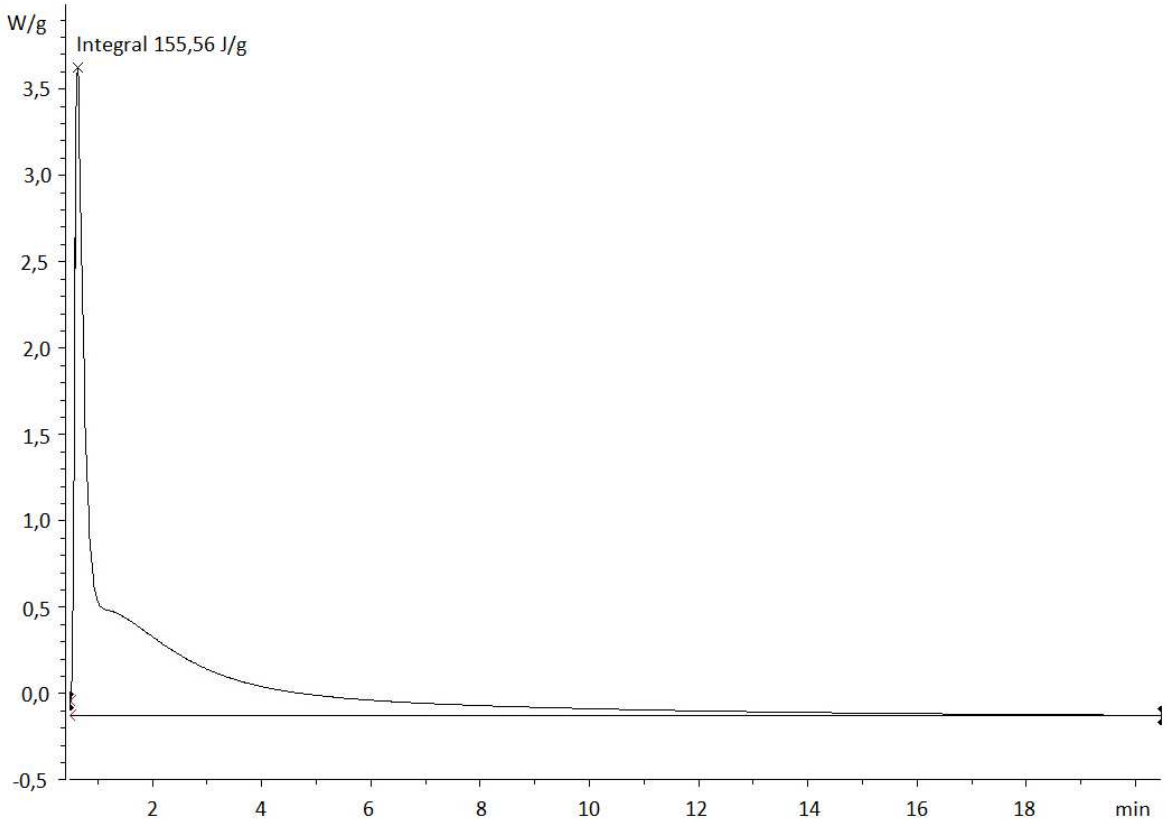
- doba osvitu
- intenzita UV záření
- teplota

Naměřené hodnoty:

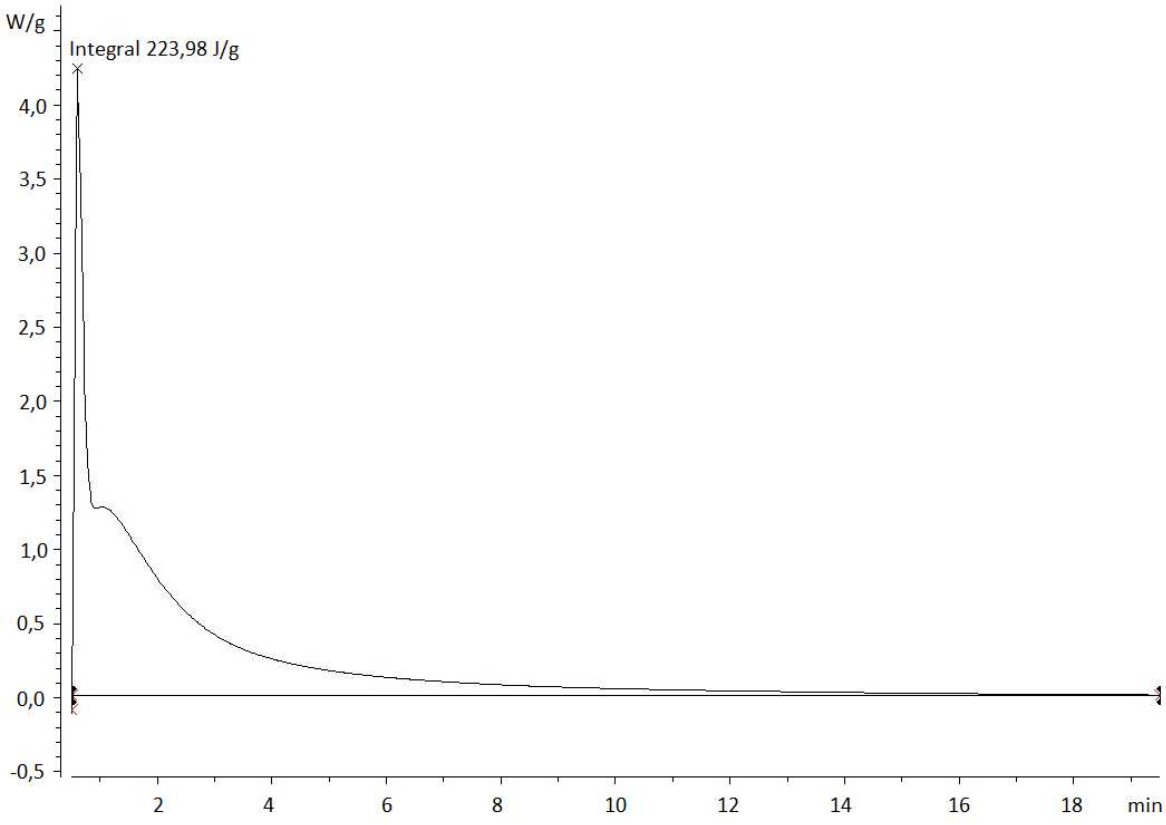
	Intenzita UV 5 %		Intenzita UV 10 %	
teplota (°C)	HF (J/g)	Stupeň konverze (%)	HF (J/g)	Stupeň konverze (%)
25	155,56	26,58	141,88	24,24
40	223,98	38,27	205,15	35,05
50	277,68	47,44	222,95	38,09
60	371,09	63,40	281,22	48,05
70	377,76	64,54	380,66	65,03

Tabulka 5 – Naměřené hodnoty druhé části experimentální studie

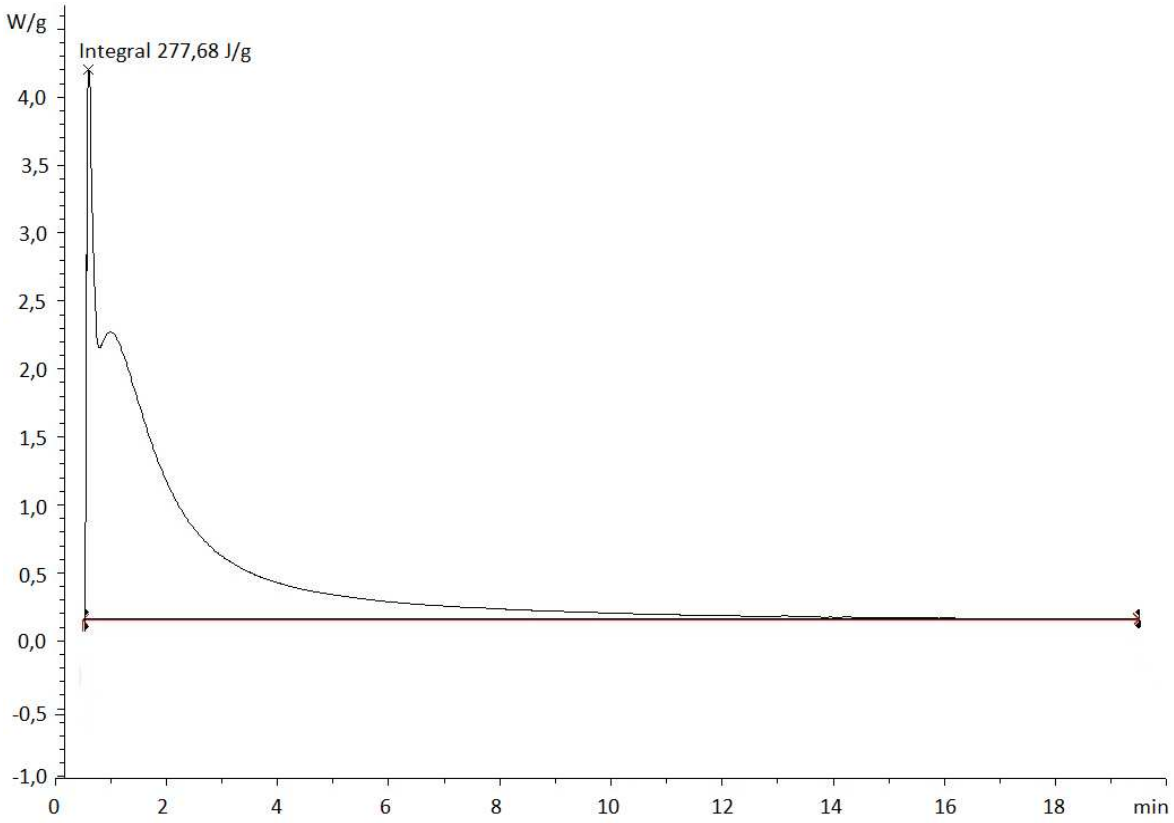
Doba potřebná pro konstantní stupeň konverze v jednotlivých měřeních byla od 19 – 21 minut pro intenzitu UV záření 5 %.. V případě měření s 10% intenzitou tato doba činila cca 10 min (graf 11–20).



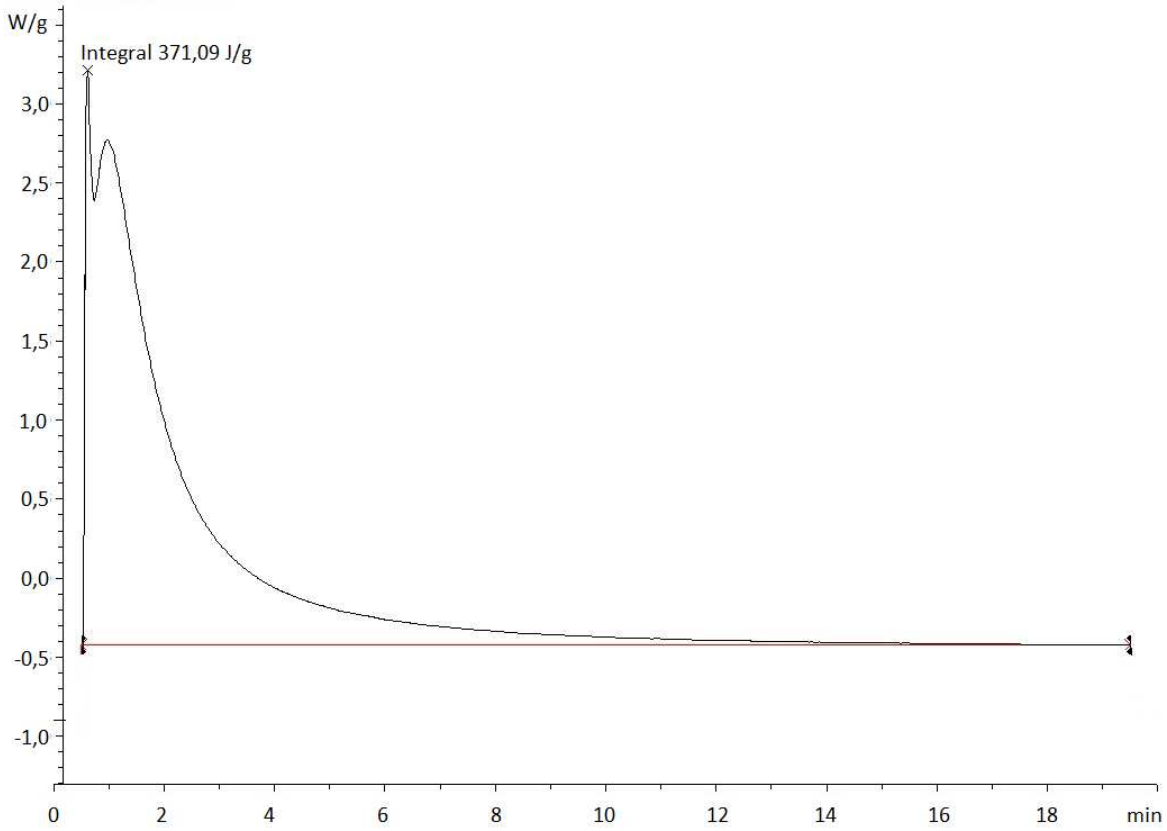
Graf 11 – Tepelný tok při intenzitě UV 5 % a 25 °C



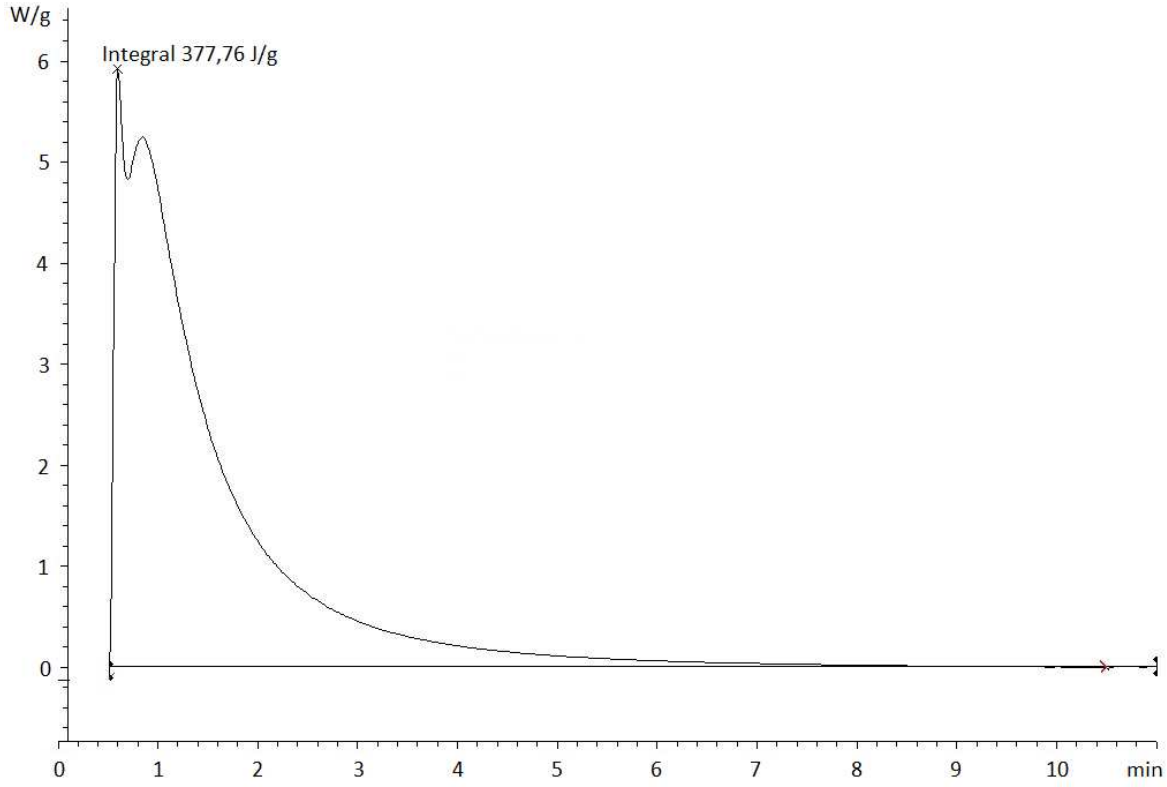
Graf 12 - Tepelný tok při intenzitě UV 5 % a 40 °C



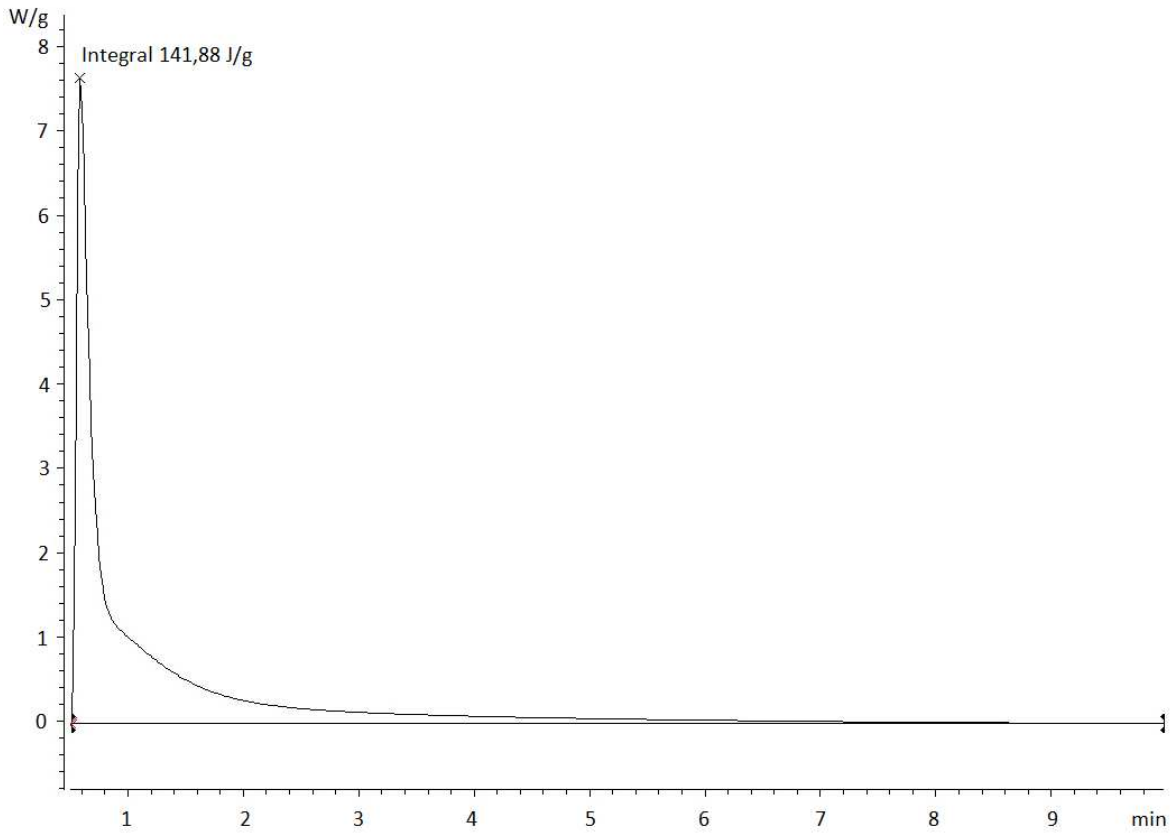
Graf 13 - Tepelný tok při intenzitě UV 5 % a 50 °C



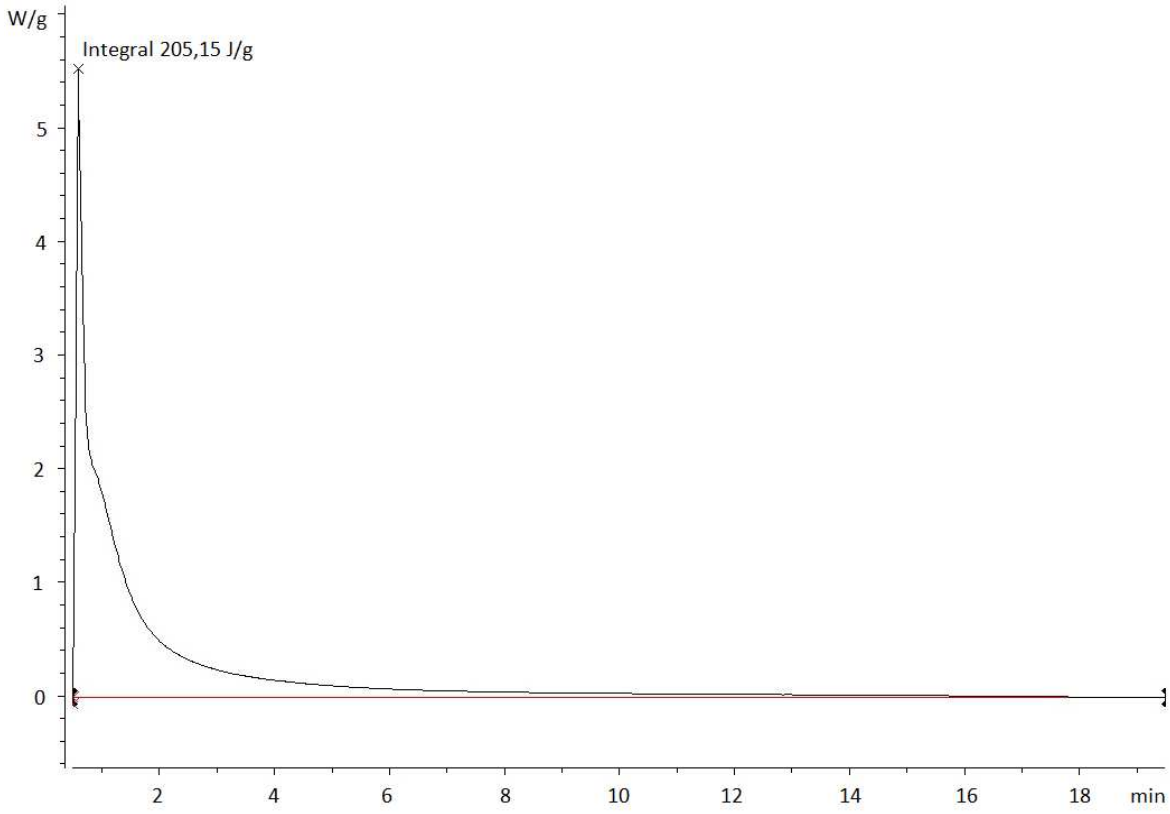
Graf 14 - Tepelný tok při intenzitě UV 5 % a 60 °C



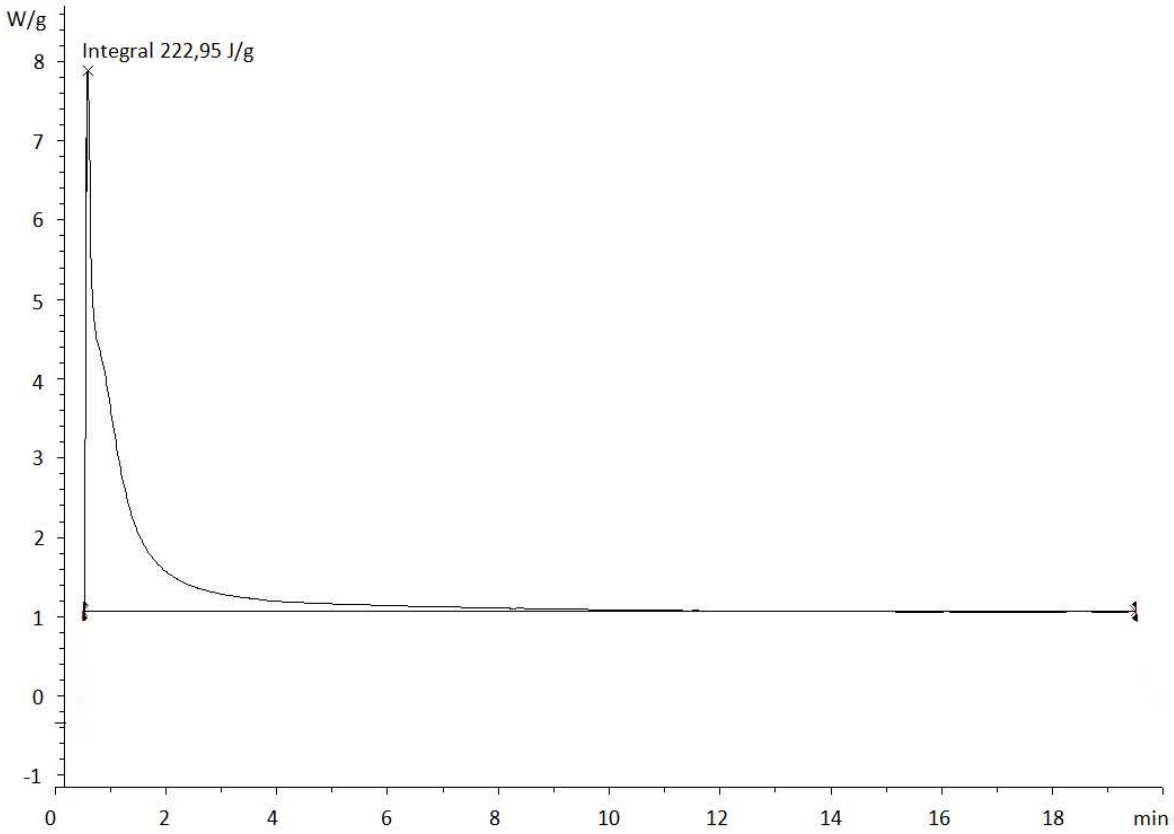
Graf 15 - Tepelný tok při intenzitě UV 5 % a 70 °C



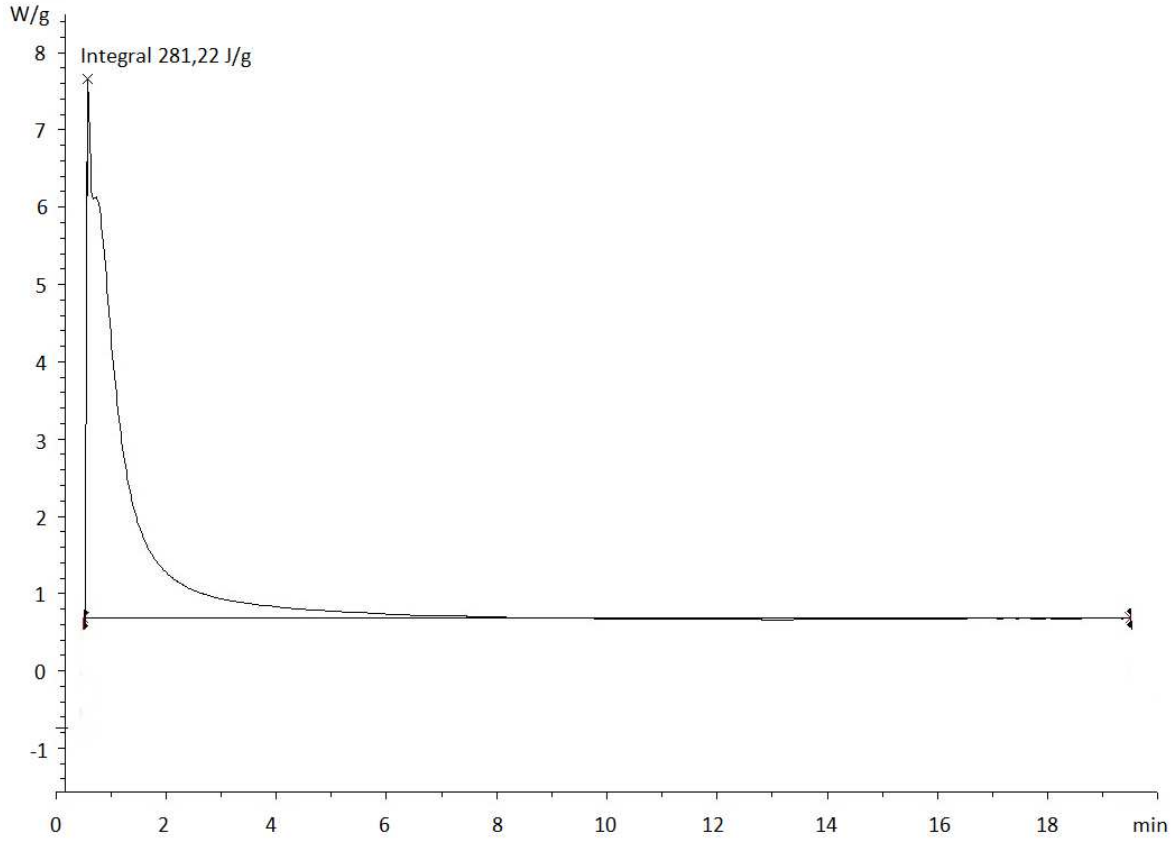
Graf 16 - Tepelný tok při intenzitě UV 10 % a 25 °C



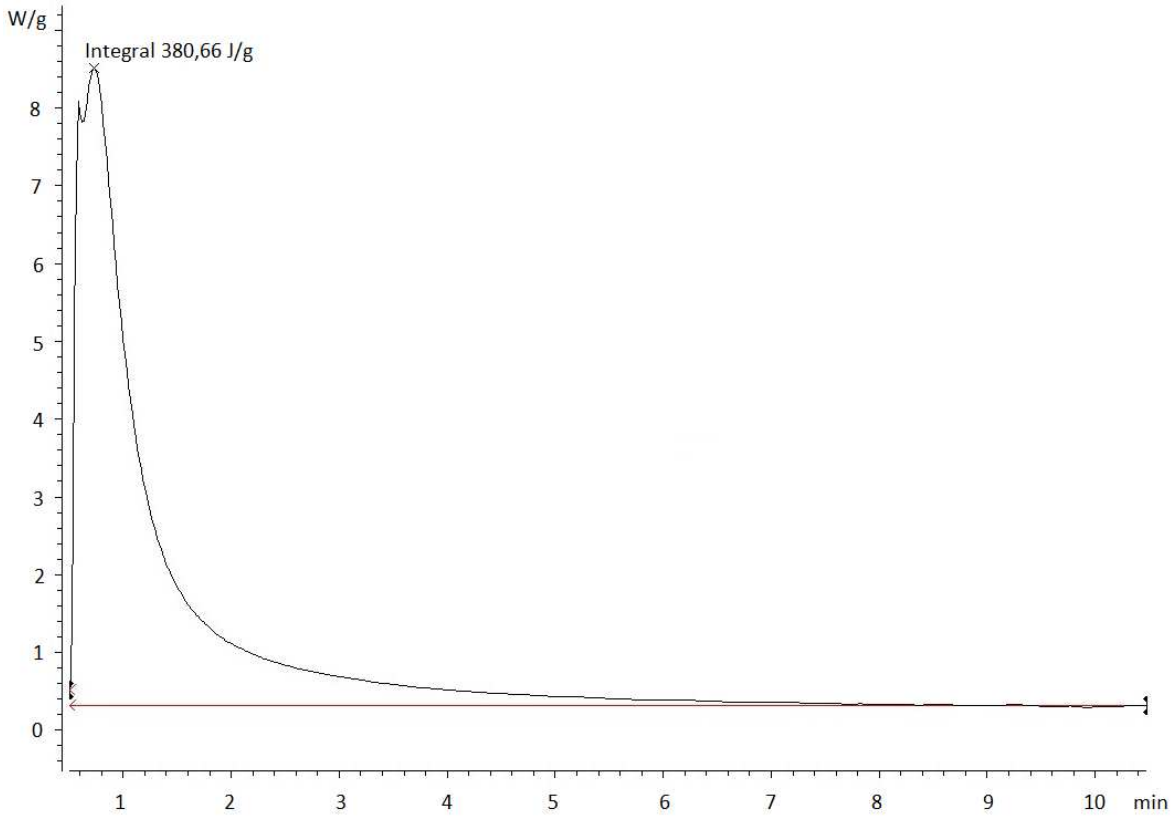
Graf 17 - Tepelný tok při intenzitě UV 10 % a 40 °C



Graf 18 - Tepelný tok při intenzitě UV 10 % a 50 °C



Graf 19 - Tepelný tok při intenzitě UV 10 % a 60 °C



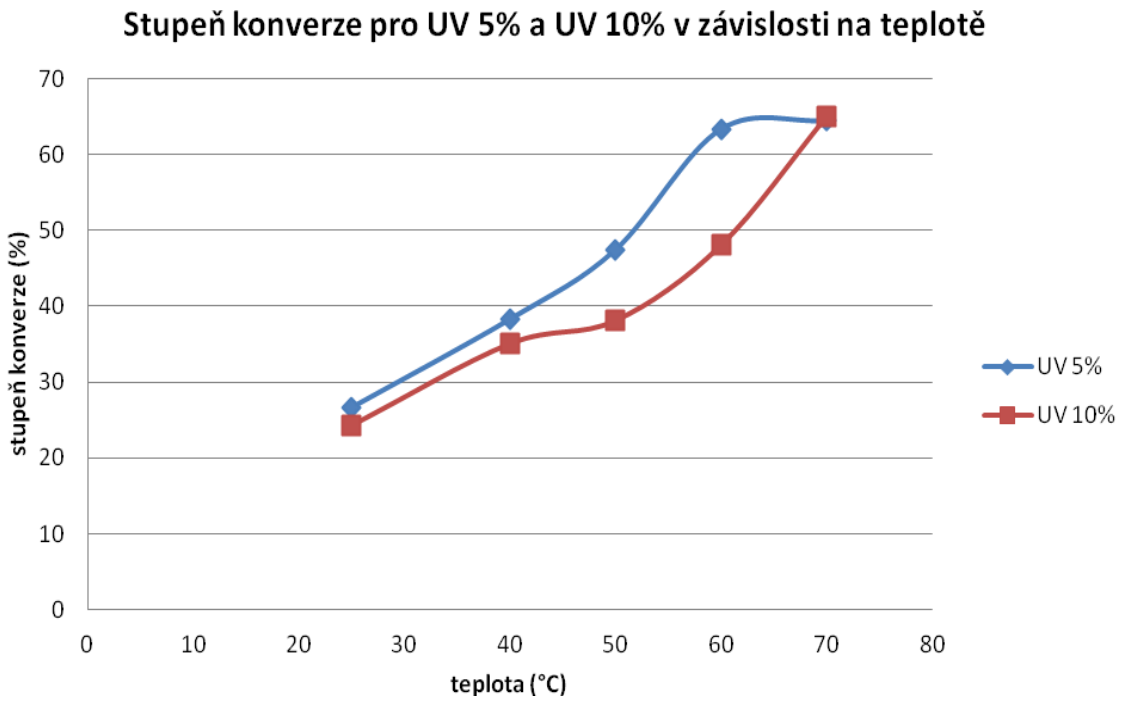
Graf 20 - Tepelný tok při intenzitě UV 10 % a 70 °C

Při jednotlivých experimentech bylo vždy postupováno následovně. Po vložení pánvičky se vzorkem do DCS přístroje byla nastavena požadovaná metoda, která byla charakteristická teplotou a intenzitou osvitu. UV lampa svítila při určené teplotě až do ukončení měření. Ukončení měření nastalo ve chvíli, kdy se tepelný tok ustanovil na konstantní hodnotě v čase. Po skončení měření byl vzorek vyjmut a kovovou pinzetou byla zkontrolována tvrdost. Všechny vzorky se jevily jako vytvrzené. Do budoucna by pro důkladnější charakterizaci vytvrzeného vzorku bylo použití zkoušky mikrotvrdosti, což bohužel nebylo z důvodu časové náročnosti práce její náplní.

Pro vyhodnocení křivky byla použita funkce "*base line horizontal right*" podle které se křivka následně integrovala.

V průběhu měření byl pozorován nárůst píku, jehož průběh má dva mechanismy jdoucí za sebou. V první části se tepelný tok zvyšuje působením UV záření. Jakmile tento dosáhne maxima, začne tepelný tok prudce klesat v závislosti na teplotě. Při nižší teplotě byla vitrifikace vyšší. To se projevilo na průběhu píku, kdy při 25 °C pík prudce klesal, jelikož kationty způsobující vytvrzování neměly dostatečnou energii k dalšímu průběhu reakce a vitrifikace byla tedy v tomto případě vyšší. V experimentu, kde teplota byla udržována na 70 °C, po krátkém poklesu tepelného toku nastává opětovný nárůst vlivem dodané tepelné energie. Druhá část píku je tedy ovlivněna teplotou měření. Se zvyšující se teplotou měření se zvyšuje i stupeň konverze a projevuje se více dotvrzování teplem, jak vyplývá z první části experimentální studie.

Při stejných teplotách měření je však intenzita UV zářením stěžejním faktorem, na kterém závisí stupeň konverze. Z měření bylo zjištěno, že 5% intenzita je lépe využitelná pro vznik kationtů než 10% intenzita.



Graf 21 – Stupeň konverze pro UV 5 % a UV 10 % v závislosti na teplotě

Z grafu 21 je patrné, že při UV 5 % je stupěň konverze vyšší než je tomu pro intenzitu UV 10 %. Největší rozdíl je při 60 °C, kde je rozdíl okolo 15 %. Nižší intenzitou je zřejmě možno docílit vyšší absorbce, která souvisí s hloubkou průniku UV záření do vzorku. Při 5% intenzitě UV záření a teplotě 60 °C dosahuje tepelný tok intenzity 3,2 W/g. Při stejné teplotě pro UV 10 % dosahuje tepelný tok intenzity 7,9 W/g.

Jak již bylo dříve nastíněno, z experimentální části 1 a 2 by bylo do budoucna vhodné navrhnout experimentální část 3, která by se zabývala vlastnostmi vytvrzených EP v závislosti na stupni konverze jako jsou teplota skelného přechodu, tvrdost, přilnavost k materiálům atd. a to vždy s ohledem na zamýšlenou aplikaci.

ZÁVĚR

Byla provedena série experimentů, které měly co možná nejlépe charakterizovat daný systém a určit optimální reakční podmínky, kterými byla teplota, doba a intenzita osvitu UV zářením. Zadaný systém se skládal ze dvou složek. Prví složkou byla EP na bázi cykloalifatického epoxidu a druhou složkou byl UV fotoiniciátor antimonového typu. Obě složky byly smíchány v poměru 98 hmot.% EP a 2 hmot.% fotoiniciátoru. Měření probíhala na DSC přístroji v programu STARe Software Version 12.00 (Build 5342).

Praktická část byla rozdělena na dvě experimentální studie. Před první experimentální studií navíc byla provedena měření, která měla za úkol zjistit absorbci UV záření jednotlivých komponent reakčního systému a možnosti využití optického filtru eliminujícího vyzařované světlo právě do oblasti UV. Při absorbci bylo zjišťováno, při jakých vlnových délkách nejlépe absorbují jednotlivé komponenty systému stejně jako výsledný reakční systém. Všechna měření probíhala v oblasti UV záření 200–400 nm. EP začala absorbovat při 310 nm. Fotoiniciátor měl dva výrazné píky a to při 315 nm a 348 nm. Na základě výsledků získaných absorbcí UV záření byl pro další experiment použit UV filtr s rozsahem vlnových délek 320 – 400 nm, jelikož tento propouští UV záření ve vhodném rozsahu pro průběh vytrvzovací reakce. Pozitivní účinek použití UV filtru byl zkoumán ve následných experimentech, kdy byl měřen stupeň konverze za použití UV filtru a bez UV filtru. Při intenzitě UV záření 20 %, době osvitu 60 s a teplotě 25 °C bylo s UV filtrem naměřeno 103,83 J/g a bez použití filtru pouze 62,72 J/g. Rozdíl tedy činil 40 % a další experimenty probíhaly již jen za použití UV filtru.

V první části experimentální studie bylo sledováno reakční teplo při vytvrzování UV zářením s následným tepelným dotvrzením a celkový stupeň konverze. Experimenty probíhaly při intenzitě UV záření 1 %, 5 %, 10 % a 20 %. Doby osvitu byly 10 s, 30 s, 60 s, 120 s, 210 s a 300 s. Teplota byla vždy stejná a to 25 °C. Nejvyššího reakčního tepla 585,32 J/g bylo dosaženo při intenzitě UV záření 5 % a době osvitu 300 s. Tato hodnota byla považována za 100% konverzi a byly podle ní přepočítávány ostatní hodnoty. Bylo prokázáno, že do doby osvitu 120 s se hodnoty stupně konverze značně liší a až při delších časech osvitu se hodnoty začnou více přibližovat. Při krátkých časech osvitu se 1% intenzita ukázala jako nedostačující a neposkytla dostatek energie fotoiniciátoru , který by dal za vznik kationtům na monomeru a následné polymeraci při tepelném dotvrzení. Z první části experimentální studie vyplynulo, že pro další měření byly použity intenzity 5 % a 10 % UV záření

z důvodu nejlépe čitelného průběhu konverze. Každý vzorek byl dotvrzován při 120 °C, protože vzniklé náboje nebyly schopny pokračovat v síťování. Tento fakt byl vysvětlován vitrifikací, kdy vzniklý náboj byl uzavřen mezi makromolekulami a nebyl dále schopen reakce. Se zvyšující se teplotou se obecně pohyb řetězců zvyšuje a tím dochází k uvolňování náboje a následné reakci. Za zmínku také stojí, že samotná vytvrzovací reakce nebyla zahájena při pouhém tepelném vytvrzování.

Jelikož se rychlost a stupeň síťování za běžných podmínek 25 °C ukázala jako málo efektivní z důvodu vitrifikace reagujícího náboje, byly ve druhé části experimentální studie použity teploty měření 25 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C a 70 °C a intenzity 5 % a 10 % UV záření. Doba potřebná pro konstantní stupeň konverze pro jednotlivá měření byla v rozmezí 10 – 21 minut. Od teploty 70 °C se mění mechanismus vytvrzování, kdy začíná převládat tepelné vytvrzování v reakčním systému a pro určení průmyslových podmínek vytvrzování je tedy nezbytné skloubit ekonomickou stránku se zamýšlenými vlastnostmi finálního produktu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] MLEZIVA, J. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Vyd. 1. Praha: Sobotáles, 1993, 525 s. ISBN 8090157041.

[2] ROCKS, J., RINTOUL, L., VOHWINKEL, F., GEORGE, G. *The kinetics and mechanism of cure of an amino-glycidyl epoxy resin by a co-anhydride as studied by FT-Raman spectroscopy*, Polymer, Vydání 45, Číslo 20, Září 2004, 6799-6811 s, ISSN 0032-3861.

[3] ŠTĚPEK, J., ZELINGER, J. a KUTA, A. *Technologie zpracování a vlastnosti plastů*. Vyd. 1. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1989, 637 s. ISBN 0460289.

[4] PASCAULT, J. P., WILLIAMS, R. J. J. *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations*. Germany : Wiley-VCH, 2010. 387 s.

[5] LIDAŘÍK, M. *Epoxydové pryskyřice. 2.*, dopl. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1961. 289 s.

[6] MIMURA, K., ITO, H. *Characteristics of epoxy resin cured with in situ polymerized curing agent*, Polymer, Vydání 43, Číslo 26, Prosinec 2002, 7559-7566 s, ISSN 0032-3861.

[7] KORVASOVÁ, I. *Studium mechanismu vytvrzování epoxidových pryskyřic*. Zlín, 1992. 80 s. Diplomová práce, Zlín: VUT FT.

[8] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie 1*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005. 106 s.

[9] TANAKA, Edited by Clayton A. May and Yoshio, ZELINGER, J. a KUTA, A. *Epoxy resins; chemistry and technology*. Vyd. 1. New York: M. Dekker, 1973, 637 s. ISBN 08-247-1446-6.

[10] *5M* [online].2013 [cit. 2013-5-12]. LF TECHNOLOGY. Dostupné z WWW: < http://www.5m.cz/cz/lf-technology/ >.

[11] *LULUSOSO* [online].2013 [cit. 2013-5-12]. Carbon bike frame. Dostupné z WWW: < http://sell.lulusoso.com/selling-leads/229385/carbon-bicycle-parts-carbon-frame.html >.

[12] *STOCKLI* [online].2013 [cit. 2013-5-12]. Laser GS. Dostupné z WWW: < http://www.stockli.com/products/laser-gs-2 >.

[13] *Cyracure Cycloaliphatic Epoxides*, The Dow Chemical Company Midland, Michigan 48674 U.S.A, 2013. 37 s.

[14] CHEN, J., SOUCEK, M. D. *Photoinitiated cationic polymerization of cycloaliphatic epoxide with siloxane or alkoxysilane functionalized polyol coatings*, European Polymer Journal, Vydání 39, číslo 3, Březen 2003, 505-520 s, ISSN 0014-3057.

[15] MLEZIVA, J. *Základy makromolekulární chemie*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1986, 380 s.

[16] *Ksp.tul.cz* [online]. 2011 [cit. 2011-04-26]. Diferenciální skenovací kalorimetrie. Dostupné z WWW:
<http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/p4/DSC.pdf>.

[17] PAVLICA, R. *Vytvrzování polymerní matrice kompozitů*. Zlín, 2003. 283 s. Doktorská dizertační práce na Technologické fakultě Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Antonín Blaha.

[18] BENEŠ, M. *Kinetika vytvrzování epoxidových pryskyřic.* Zlín, 2005. 35 s. Baklářská práce na Technologické fakultě Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Jan Hrbáček.

[19] HATAKEYMA, T., KASUGA, H., TANAKA, M., HATAKEYMA, H. *Cold crystallization of poly(ethylene glycol)–water systems*, Thermochimica Acta, Vydání 465, Číslo 1–2, 15, Prosinec 2007, 59-66 s, ISSN 0040-6031.

[20] *Hamamatsu* [online]. 2013 [cit. 2013-5-12]. Hamamatsu. Dostupné z WWW: <http://jp.hamamatsu.com/en/product_info/index.html>.

[21] *Mettler Toledo* [online]. 2013 [cit. 2013-5-12]. Laboratorní analytické přístroje. Dostupné z WWW:.
<http://cs.mt.com/cz/cs/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Brows DSC/DSC1-new.html >.

[22] GALBAVÝ, V. *Vytvrzování reaktoplastických hybridních systémů.* Zlín, 2011. 97 s. Diplomová práce na Technologické fakultě Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Vladimír Pavlínek.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

UV	Ultrafialové záření
EP	Epoxidová pryskyřice
M_w	Molekulová hmotnost (g/mol)
α	Stupeň konverze (%)
K	rovnovážná konstanta
C^+	Karbeniový iont
C^-	Karboniový iont
δ^+, δ^-	Soustava necelých nábojů
O^+	Oxoniový iont
Ar^+	Směs Arylsulfonium kationt
M	Fotoiniciátor
c_p	Měrná tepelná kapacita (J/kg.K)
H	Entalpie (J)
S	Entropie
v_c	Rychlost krystalizace
ΔH_f	Teplo krystalizace (J)
X_c	Stupeň krystalinity (%)
T_g	Teplota skelného přechodu (°C)
T_m	Teplota tání (°C)
ΔH_m	Teplo tání (J)
k_0	Frekvenční faktor
E	Aktivační energie (J)
k	Rychlostní konstanta (mol/s)

R	Univerzální plynová konstanta (J/K.mol)
T	Absolutní teplota (K)
ρ	Hustota (g/cm^3)
η	Dynamická viskozita (Pa.s)
HF	Tepelný tok (J/g)
PET	Polyethylentereftalát
HDPE	Vysokohustotní polyetylen (High density polyethylen)
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PVC	Polyvinylchlorid

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 - Epoxid glycidylového typu [2] 12
Obr. 2 - Epoxid připravený z nenasycených sloučenin [2] 12
Obr. 3- Příprava bisfenolu A [1] 13
Obr. 4 – Příprava epichlorhydrinu [1] 13
Obr. 5 - Alkalická kondenzace základního typu epoxidové pryskyřice [4] 14
Obr. 6 - Reakce epoxidové skupiny s fenolickým hydroxylem [4] 14
Obr. 7 - Reakce epichlorhydrinu s hydroxydem [4] 15
Obr. 8 - Reakce epichlorhydrinu s chlorhydrinovou skupinou [4] 15
Obr. 9 -Epoxidová pryskyřice [6] 15
Obr. 10 - Elektrofilní charakter epoxidové skupiny 17
Obr. 11 - Nukleofilní charakter tvrdidla 17
Obr. 12 – Mechanismus polyadice při vzniku polyuretanů [8] 18
Obr. 13 - Vytvrzená epoxidová pryskyřice [1] 18
Obr. 14 – Reakce aminu s oxiranem [1] 19
Obr. 15 - Vznik terciární aminoskupiny [1] 19
Obr. 16 – Diethylentriamin 19
Obr. 17 – Triethylentetramin 19
Obr. 18 – Dipropylentriamin 20
Obr. 19 - Reakce anhydridu s hydroxidem [5] 20
Obr. 20 - Reakce karboxylové skupiny s epoxidovou skupinou [5] 21
Obr. 21 – Epoxidová fólie LETOXIT® LFX [10] 22
Obr. 22- Karbonový rám s EP plnivem [11] 22
Obr. 23 – Sendvičová struktura lyže Stöckli [12] 23
Obr. 24 – Cykloalifatický epoxid 3,4-epoxycyklohexylmethyl-3,4-epoxycyklohexan karboxyl [14] 25
Obr. 25 – Polarizace nenasycené vazby [8] 25
Obr. 26 –Kationtový mechanismus polymerace [8] 27
Obr. 27 – Průběh kationtové polymerace epoxidu [13] 28
Obr. 28 - Jód v iontové sloučenině $I^{+}I_{3}$ s nenasyceným uhlovodíke0 [15] 29
Obr. 29 - Trifenylmethylchlorid se ionizuje a vzniká karboniový iont [15] 29
Obr. 30 –Průběh kationtové polymerace epoxidu s hydroxidem [13] 29

Obr. 31 - Příklad katalýzy kationtové polymerace BF_3 – s donorem proton [8] 30
Obr. 32 – Růst makromolekuly [8] 31
Obr. 33 – Přenos řetězce na monomer [8] 31
Obr. 34 – Kombinace s párovým iontem [8] 31
Obr. 35 – Neutralizace kationtu hydroxylovou skupinou [8] 31
Obr. 36 – Schematické znázornění metody DSC [16] 33
Obr. 37 – Směs arylsulfonu s hexafluoroantimonem [13] 41
Obr. 38 – Mettler Toledo DCS 1 [21] 42
Obr. 39 – Intenzita záření UV lampy [22] 42

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Naměřené hodnoty pro 1% intenzitu UV záření 50
Tabulka 2 - Naměřené hodnoty pro 5% intenzitu UV záření 51
Tabulka 3 - Naměřené hodnoty pro 10% intenzitu UV záření 52
Tabulka 4 - Naměřené hodnoty pro 20% intenzitu UV záření 52
Tabulka 5 – Naměřené hodnoty druhé části experimentální studie 56

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1- UV/VIS absorbce 45
Graf 2 – Porovnání použití UV filtru 46
Graf 3 – Porovnání vyzářené energie s UV filtrem a bez UV filtru 47
Graf 4 – Výsledný pík po 120 s osvitu 5% UV zářením při teplotě 25 °C 49
Graf 5 – Výsledný pík po dotvrzení teplem 120 °C po dobu cca 25 minut 50
Graf 6 – Znázornění světelného a tepelného reakčního tepla na celkovém reakčním teple pro UV 1 % 51
Graf 7 - Znázornění světelného a tepelného reakčního tepla na celkovém reakčním teple pro UV 5 % 51
Graf 8 - Znázornění světelného a tepelného reakčního tepla na celkovém reakčním teple pro UV 10 % 52
Graf 9 - Znázornění světelného a tepelného reakčního tepla na celkovém reakčním teple pro UV 20 % 53
Graf 10 – Stupeň konverze po osvitu a tepelném dotvrzení 55
Graf 11 – Tepelný tok při intenzitě UV 5 % a 25 °C 57
Graf 12 - Tepelný tok při intenzitě UV 5 % a 40 °C 57
Graf 13 - Tepelný tok při intenzitě UV 5 % a 50 °C 58
Graf 14 - Tepelný tok při intenzitě UV 5 % a 60 °C 58
Graf 15 - Tepelný tok při intenzitě UV 5 % a 70 °C 59
Graf 16 - Tepelný tok při intenzitě UV 10 % a 25 °C 59
Graf 17 - Tepelný tok při intenzitě UV 10 % a 40 °C 60
Graf 18 - Tepelný tok při intenzitě UV 10 % a 50 °C 60
Graf 19 - Tepelný tok při intenzitě UV 10 % a 60 °C 61
Graf 20 - Tepelný tok při intenzitě UV 10 % a 70 °C 61
Graf 21 – Stupeň konverze pro UV 5 % a UV 10 % v závislosti na teplotě 63