

# Kinetika vytvrzování epoxidových pryskyřic

## Curing Kinetics of Epoxy Resins

Miroslav Beneš

Bakalářská práce  
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

*Vložit oficiální zadání diplomové/bakalářské práce*

Dovolím si na tomto místě vyslovit poděkování vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Janu Hrbáčkovi za odborné vedení, cenné rady a připomínky, které mi poskytoval při zpracování této bakalářské práce.

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

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

Ve Zlíně, 10. 06. 2005

.....

jméno bakaláře

## **Abstrakt**

Tato bakalářská práce je zaměřena na studium kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic. Práce je rozdělena do tří hlavních částí. První se zabývá výrobou epoxidových pryskyřic a vstupních komponentů. Druhá část popisuje metody měření kinetiky vytvrzovacích reakcí. V závěrečné části je uveden konkrétní příklad vytvrzovacího procesu vyhodnoceného Málkovou izokonverzní metodou.

This bachelor thesis is focused on study of curing kinetics of epoxy resins. Thesis is divided to three main parts. The first part deals with the production of epoxy resins and input components. The second part describes the measurement methods of curing kinetics of epoxy resins. In the third part is presented specific example of curing process evaluated by Malek'

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>6</b>
<b>1 TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>7</b>
1.1 EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE.....	7
1.2 CHEMICKÉ SLOŽENÍ A REAKČNÍ MECHANISMUS VZNIKU EP.....	8
1.3 ZÁKLADNÍ VÝROBNÍ SUROVINY EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC.....	9
1.3.1 Bisfenol A (2,2-bis-p-hydroxyfenylpropan).....	9
1.3.2 Dichlorhydrin.....	10
1.3.3 Epichlorhydrin.....	10
1.4 VYTVRZOVÁNÍ EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC.....	11
1.4.1 Základní pojmy.....	11
1.4.2 Síťování.....	11
1.4.3 Chemie vytvrzování.....	12
1.5 KLASIFIKACE TVRDIDEL.....	14
1.5.1 Vytvrzování polyaminy.....	15
1.6 KINETIKA VYTVRZOVÁNÍ EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC.....	18
1.7 METODY MĚŘENÍ KINETIKY VYTVRZOVÁNÍ EP.....	19
1.7.1 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC).....	19
1.7.2 Dynamická mechanická analýzy (DMA).....	26
1.7.3 Infračervená absorpční spektroskopie (FTIR).....	26
1.7.4 Ostatní metody.....	27
1.8 PŘÍKLAD MĚŘENÍ KINETIKY VYTVRZOVÁNÍ EP NA DSC.....	28
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>30</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ</b> .....	<b>31</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>33</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>35</b>

## ÚVOD

Epoxidové pryskyřice jsou poměrně mladé materiály, jejichž výroba se začala podstatněji rozvíjet až po druhé světové válce. U nás se průmyslově vyrábějí již od roku 1953.

Epoxidové pryskyřice se osvědčily v mnoha průmyslových odvětvích a rozsah jejich použití neustále vzrůstá. Uplatňují se jako lepidla, licí pryskyřice, nátěrové hmoty. V kombinaci se skleněnými, uhlíkovými, borovými a aramidovými vlákny je možno z epoxidových pryskyřic připravit kompozitní materiály vláknového typu – lamináty.

Základní pryskyřice jsou viskózní kapaliny, které tvoří lineární řetězce. Po smísení s tvrdidly dochází k zesíťování a vzniká struktura poměrně hustě síťovaného polymeru.

Finální vlastnosti epoxidových kompozitů závisí na podmínkách přípravy a na vlhkosti prostředí, ve kterém vytvrzování probíhá. Pro dosažení co nejlepších mechanických vlastností je třeba nalézt optimální vytvrzovací podmínky. Úkolem této práce je seznámení s problematikou kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Epoxidové pryskyřice

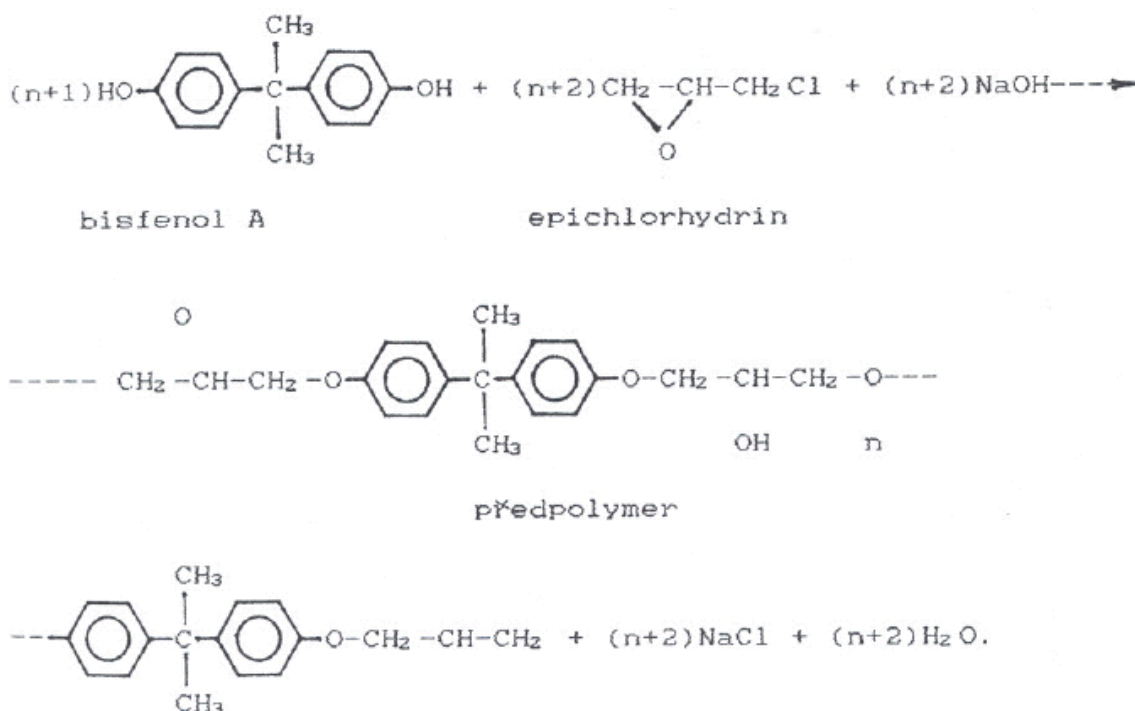
Epoxidové pryskyřice se vyrábějí již přibližně více než 50 let a za tu dobu se velmi rychle rozšířily. Zásahu o to měly jejich vynikající vlastnosti, zejména elektroizolační, dále výborná adheze, chemická odolnost a minimální smršťivost při vytvrzování [1].

Podle způsobu aplikace se dělí na lepidla, nátěrové hmoty a licí pryskyřice. Často se používají pro přípravu laminátu v kombinaci se skleněnými a jinými vlákny. Oblasti aplikace jsou velmi široké: části lodí, motorových vozidel, ochranné přilby, nádoby, sila, izolační materiály v elektrotechnice, nátěry, povrchové úpravy a jiné [3].

Zesíťované epoxidové pryskyřice mají vysokou odolnost vůči chemikáliím a rozpouštědlům, výbornou adhezi na mnohé substráty, jsou rázuvzdorné, ohebné a mají dobré elektrické vlastnosti [3].

## 1.2 Chemické složení a reakční mechanismus vzniku EP

Řetězce epoxidových pryskyřic jsou zakončeny alespoň jednou epoxidovou skupinou. Přípravují se nejčastěji alkalickou kondenzací 2,2-bis-p-hydroxyfenylpropanu (bisfenolu A) s epichlorhydrinem nebo dichlorhydrinem. Schematické vyjádření reakčního mechanismu je následující : viz. obr. 1 [1].



Obr. 1. Reakční mechanismus vzniku epoxidových pryskyřic

Rovnice vyjadřuje jen počáteční a konečný stav reakce. Nejprve se připraví nízkomolekulární předpolymer, který má reaktivní koncové skupiny epoxidové a v každém meru reaktivní  $-\text{OH}$  skupiny a všechny tyto skupiny se mohou využít k dalším síťovacím reakcím [1].

Podle vzájemného poměru bisfenolu A k epichlorhydrinu nebo dichlorhydrinu se získávají pryskyřice s různou molární hmotností. Pro každý molární poměr monomerů lze vypočítat teoretickou molekulovou hmotnost vzniklé pryskyřice. Běžně vyráběné pryskyřice mají maximální molekulovou hmotnost asi 4 000 a minimální asi 380 [1].

Jak již bylo uvedeno, nejčastěji užívanými monomery pro výrobu epoxidových pryskyřic jsou bisfenol A a epichlorhydrin. Bisfenol A se připravuje kondenzací fenolu



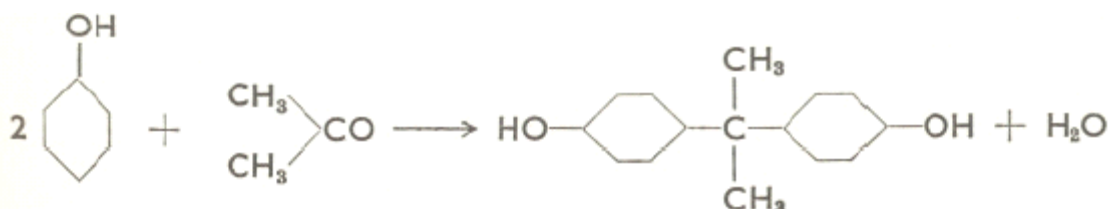
s acetonem v kyselém prostředí . Epichlorhydrin se vyrábí z propenu, který se působením chloru a kyseliny chlorné mění na dichlorhydrin [1].

### 1.3 Základní výrobní suroviny epoxidových pryskyřic

#### 1.3.1 Bisfenol A (2,2-bis-p-hydroxyfenylpropan)

Vlastní příprava bisfenolu A se většinou provádí v prostředí kyseliny chlorovodíkové nebo sírové, nejvýše 75%ní.

Reakce má tento průběh:



Obr. 2. Reakce vzniku bisfenolu A

Nejvhodnější je kondenzace v 72,5%ní kyselině sírové, v molárním poměru acetonu k fenolu 1 : 1,5 – 1,85 při teplotě 40 °C. V poslední době se doporučuje přítomnost katalyzátorů, například kyseliny borité, merkaptokyselin, popř. jiných sloučenin dvojmocné síry. Velmi se například osvědčuje směs kyseliny thioglykolové a bromovodíkové [1].

Kondenzační doba se podstatně zkrátí a získá se značně čistý technický produkt. Takto vzniklý bisfenol A má bod tání při teplotě pod 150 °C. Pro řadu produktů se musí čistit. Zpravidla se čistí krystalizací v rozpouštědlech. Běžně se používá xylenu, směsi trichlorethylenu s ethanolem (asi 9:1) a chlorbenzenu. Značný technologický význam má poslední rozpouštědlo, které je ekonomicky nejvýhodnější [1].

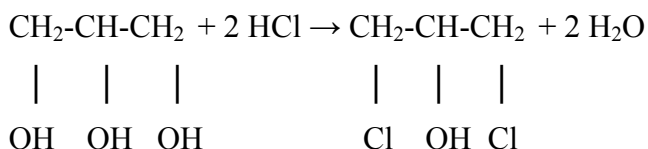
Po krystalizaci se bisfenol A suší nejdříve na vzduchu, pak nejlépe v proudovzdušné sušárně při teplotě 100 – 120 °C.

### 1.3.2 Dichlorhydrin

Technický význam mají dva způsoby přípravy:

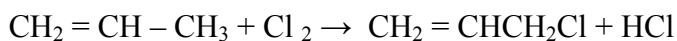
1. esterifikací glycerínu chlorovodíkem
2. synteticky z propylenu

Esterefikace chlorovodíkem se provádí při teplotě asi 120 – 130 °C v přítomnosti asi 4%ní kyseliny octové podle schématu [2]:

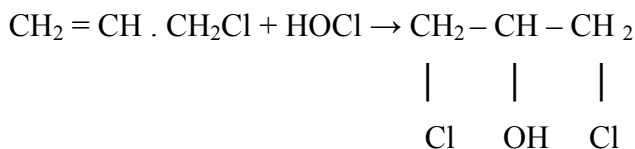


Druhá metoda je mnohem významnější a dává též mnohem lacinější produkt.

Chlorací při 500 °C přechází propylén v alylchlorid [2]:

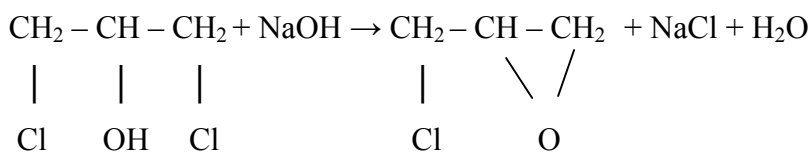


Na vzniklý alylchlorid se aduje při nízkých teplotách kyselina chlorná:



### 1.3.3 Epichlorhydrin

Vyrábí se z dichlorhydrinu, nejčastěji dehydrohalogenací alkalickými hydroxidy nebo hydroxidem vápenatým. Nejčastěji se používá vodného roztoku hydroxidu sodného [2]:



Hydroxid vápenatý se pro tento účel volí méně často. Bere se hašené vápno s malým přebytkem vody. Kaše s dichlorhydrinem se zahřívá v kotli za intenzivního míchání a vznikající epichlorhydrin se oddestilovává.

Jistou potíž působí, že při reakci je nutné velmi silné míchadlo se silným motorem; reakční směs je kašovitá. U této metody jsou však proti dehydrohalogenaci alkalickými hydroxidy podstatně větší výtěžky [2].

## 1.4 Vytvrzování epoxidových pryskyřic

### 1.4.1 Základní pojmy

Vytvrzování epoxidových pryskyřic je proces, ve kterém se pomocí chemických reakcí převádějí nízkomolekulární, rozpustné a tavitelné epoxidové monomery a oligomery na netavitelné a nerozpustné epoxidové polymery, které mají převážně trojrozměrnou strukturu. Epoxidové pryskyřice dosahují po vytvrzení řady nových vlastností, jako je mechanická pevnost, "kaučukovitá" elasticita, rozměrová stálost, tepelná odolnost apod., které jsou pro většinu aplikací nezbytné.

Vytvrzování epoxidových pryskyřic se provádí pomocí tzv. tvrdidel, což jsou jednak látky schopné reagovat s epoxidovými, popř. hydroxylovými skupinami přítomnými v pryskyřici, takže se stávají součástí sítě, která vytvrzením vznikne, jednak látky, které pouze iniciují polymeraci epoxidových skupin a vzniklá síť je složená jen ze segmentů epoxidové pryskyřice. U některých tvrdidel však oba typy polyreakcí (polyadice, homopolymerace) probíhají současně a ve vzniklé síti jsou přítomné obě struktury vedle sebe [1].

### 1.4.2 Síťování

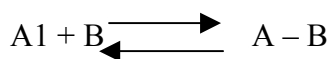
Proces síťování a větvení polymerů vychází ze znalosti vstupních parametrů, kterými jsou funkčnost monomeru, reaktivita funkčních skupin, mechanismus reakce, počáteční složení systému apod. Na základě těchto parametrů lze pak navrhnout teoretický model probíhajících reakcí, který věrně demonstruje strukturu vznikajících produktů pomocí strukturních parametrů s experimentálně získanými. Tak dostaneme důkaz

o použitelnosti zvoleného modelu a hlavně o oprávněnosti použitých předpokladů mechanismu reakce.

Při vytvrzování epoxidových pryskyřic o funkčnosti  $f = 2$  polyadičními či polymeračními tvrdidly dochází s postupující konverzí funkčních skupin při postupné reakci k růstu relativní molekulové hmotnosti a polydisperzity díky tomu, že číselně střední relativní hmotnost roste pomaleji než hmotnostní průměr. Pro síťovací reakci je charakteristický bod gelace, kdy se v systému objeví nekonečná struktura. V tomto bodě je číselně střední relativní molekulová hmotnost stále konečná, ale hmotnostně střední relativní molekulová hmotnost stále konečná, ale hmotnostně střední relativní molekulová hmotnost dosáhne nekonečné hodnoty. S postupující konverzí se ještě rozpustný podíl – sol – zabudovává do nekonečné trojrozměrné struktury – gelu – . S růstem podílu gelu a s poklesem podílu solu klesá relativní molekulová hmotnost solu, který při plném vytvrzení prakticky mizí. 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 vzrůstem koncentrace se zkracuje i délka řetězců. Vedle efektivního větvení může docházet i k cyklizačním reakcím, které nepřispívají k růstu koncentrace [1].

### 1.4.3 Chemie vytvrzování

Základním rysem chemie epoxidových sloučenin je iontový charakter všech probíhajících reakcí. Při vytvrzování epoxidů látkami obsahujícími volný elektronový pár je chemická vazba tvořena [1]:



kde A.....látko obsahující volný elektronový pár

(donor nukleofilního charakteru)

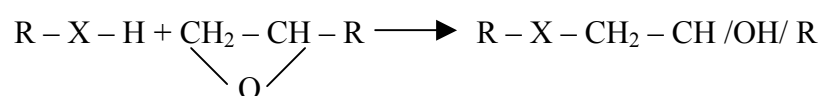
B.....látko přijímající elektronový pár

(akceptor elektrofilního charakteru)



## 1.5 Klasifikace tvrdidel

Tvrdidla epoxidů lze rozdělit na polyadiční a polymerační dle toho, zda se při vytvrzování stávají nebo nestávají součástí sítě. Tato klasifikace velmi málo souvisí s reakčním mechanismem při vytvrzování, protože např. polymerační tvrdidla ve většině případů reagují adičním mechanismem. Polyadiční tvrdidla obsahují většinou reaktivní vodíky, které se při reakci připojují na epoxidový kyslík za tvorby skupiny –OH v poloze  $\alpha$  k poloze uhlíku epoxidové skupiny, na který se připojil zbytek molekuly po odštěpení vodíku [1]:



K polyadičním tvrdidlům patří zejména [1] :

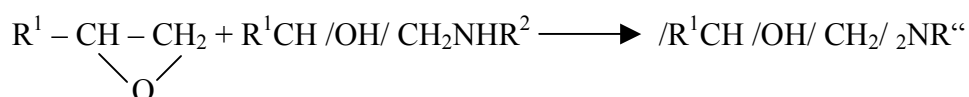
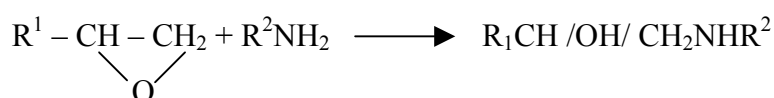
- polyaminy
- polyamidy
- polykyseliny
- polysulfidy
- polyfenoly
- dikyandiamid
- hydrayidy kyselin
- anhydridy

Při výpočtu poměru epoxid – tvrdidlo se obvykle uvažuje stechiometrický ekvivalentní poměr funkčních skupin. U tvrdidel, kde probíhá vedle polyadiční reakce ještě polymerace epoxidové skupiny se poměr funkčních skupin hledá empiricky [1].

### 1.5.1 Vytvrzování polyaminy

Jde o následnou konkurenční reakci, kde v první reakci vzniká sekundární amin s hydroxylovou skupinou v poloze  $\alpha$  k dusíku; pak reaguje s další epoxidovou skupinou za vzniku terciálního aminu. Ten již nemá žádný aktivní vodík a může pouze katalyzovat polymeraci epoxidové skupiny samotné, což v některých případech nastává [1].

Reakce vytvrzování epoxidu polyaminem:



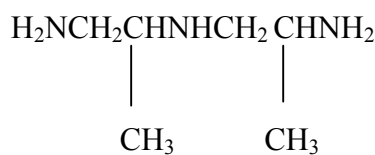
Zmíněná polymerace epoxidové skupiny za přítomnosti terciálních aminů je vlastně adicí epoxidové skupiny na skupinu  $-\text{OH}$  reakčního produktu v uvedených rovnicích.

Pro vznik zesíťovaného produktu je zapotřebí, aby použitý polyamin měl v molekule min. 3 aktivní atomy vodíku. Alifatické a cykloalifatické polyaminy vytvrzují EP za normální teploty během poměrně krátké doby, přičemž reakční rychlost je na počátku nižší než ve středu. Vzrůst je v tomto případě přisuzován katalytickému vlivu vznikajících hydroxylů [4].

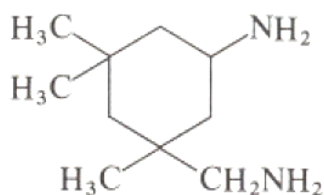
Nejčastěji používané polyaminy [4] :



Diethylentriamin



Dipropylenetriamin



Isoforondiamin

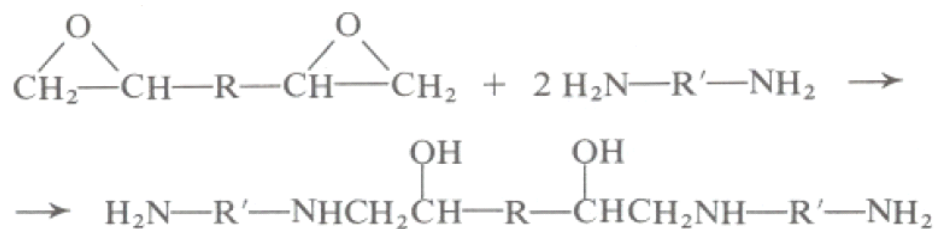
Tyto polyaminy vytvrzující EP za normální teploty se používají zejména pro lepidla, tmely, nátěrové hmoty, licí podlahoviny a plastbetony. Potřebné množství tvrdidla se vypočte z epoxidového ekvivalentu použité pryskyřice (hmotnosti pryskyřice v gramech, obsahující 1 mol epoxidového ekvivalentu) a aminového ekvivalentu příslušného polyaminu (molekulové hmotnosti polyaminu dělené počtem aktivních aminových vodíků) [4]:

$$\text{množství tvrdidla} = \frac{\text{aminový ekvivalent}}{\text{epoxidový ekvivalent EP}} \cdot 100 \quad (\text{v\% vztahena na hmotnost EP})$$

V praxi se často používá malý přebytek tvrdidla (do 10%) vzhledem k tomu, že použitý polyamin nebývá stoprocentní. Není však výhodné používat větší přebytek tvrdidla, neboť dochází k rychlému zhoršování vlastností vytvrzené pryskyřice. Za nezvýšené teploty proběhne vytvrzení z hlavní části během několika hodin, úplné dotvrzení se dosáhne až po několika dnech. Tato doba se dá zkrátit zvýšením teploty [4].

Nízkomolekulární alifatické polyaminy jako tvrdidla poskytují při vyšší vlhkosti vzduchu a nižší teplotě filmy, které následkem reakce polyaminů s CO<sub>2</sub> a vodní párou vytvářejí uhličitany, projevující se zakalením povrchu. Tento jev se neprojevuje při vytvrzování cykloalifatickými polyaminy. Tyto i další potíže s alifatickými polyaminy lze obejít přípravou auctu s nadbytkem polyaminu a epoxidové pryskyřice podle rovnice viz obr. 4[4].

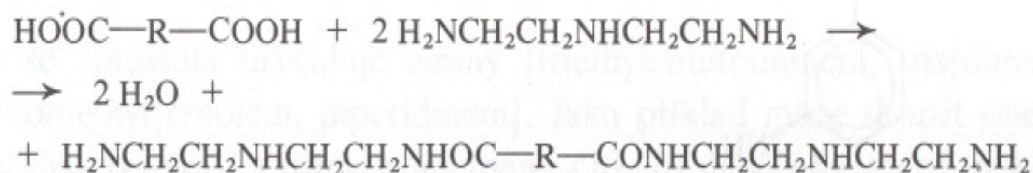




Obr. 4. Příprava auktu s nadbytkem polyamidu a EP

Takové adukty jsou tvrdé netěkavé pryskyřice, které lze použít jako tvrdidla. Vzhledem k tomu, že mají značně nižší koncentraci aminových vodíků než výchozí polyamin, používá se jich pro vytvrzování EP větší množství. To zjednodušuje zpracování, neboť menší chyba v odměření složek nepůsobí tak výrazně jako u samotného polyaminu. Tato aduktová tvrdidla se používají pro nátěrové hmoty a plastbetony [4].

Alifatickým polyaminům se co do účinků blíží polyaminoamidy připravované reakcí dimerních mastných kyselin s alifatickými polyaminy. Příprava spočívá ve společném zahřívání obou složek na teplotu kolem 200°C [4].



Obr. 5. Příprava polyaminoamidů reakcí dimerních mastných kyselin s alifatickými polyamidy.

Polyaminoamidy jsou tedy relativně nízkomolekulární produkty, jejichž molekuly jsou zakončeny primárními aminoskupinami na alifatickém řetězci. Jsou to viskózní světle žlutohnědé kapaliny s typickým zápachem myšiny. Výhodou polyaminoamidů je to, že se jich vzhledem k nízkému obsahu reaktivních aminových vodíků používá na EP poměrně velké množství a že dávkovací poměr nemusí být přesně dodržován jako u polyaminů. Větší množství polyaminoamidu poskytne vláčnější produkty, menší množství pak produkty tvrdší. Vytvrzování je poněkud pomalejší než s alifatickými polyaminy, takže životnost směsi tvrdidla s pryskyřicí je delší. Polyaminoamidy se používají hlavně pro dvousložková lepidla, tmely a nátěrové hmoty [4].

## 1.6 Kinetika vytvrzování epoxidových pryskyřic

V průběhu vytvrzování dochází k zániku dvojných vazeb jak na řetězci předpolymeru EP, tak monomeru. Tento úbytek vazeb je charakteristický pro každou síťovací reakci a lze ji díky tomu popsat. Proto byly zavedeny pojmy rychlost reakce (konverze) a stupeň konverze [8].

Stupeň konverze  $\alpha$  – je poměr množství zreagovaných dvojných vazeb po určité době reakce ku celkovému množství dvojných vazeb v objemové jednotce. Maximální konverze je dosaženo, pokud proběhne kopolymerace všech dvojných vazeb v systému. Protože vytvrzování EP je exotermní reakce, pak za předpokladu, že vznik tepla během reakce je úměrný počtu dvojných vazeb v systému, můžeme stupeň konverze v čase  $t$  vypočítat podle následujícího vztahu [8,12].

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_R} \quad (1)$$

$\Delta H_t$  je uvolněné teplo v čase  $t$  a  $\Delta H_R$  je celkové teplo reakce při dosažení úplné konverze.

Rychlost reakce (konverze)  $da/dt$  – je změna obsahu dvojných vazeb v systému za čas. Z předchozí úvahy tedy plyne, že rychlost reakce je přímo úměrná rychlosti uvolňování tepla  $dH/dt$ . Pak rychlost reakce v čase  $t$  můžeme získat z následujícího vztahu [8,12].

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)}{\Delta H_R} \quad (2)$$

Kinetika vytvrzování je popsána Arrheniovským typem rovnic. I přes jednotlivá zjednodušení je však analytické řešení příliš složité a v praxi se proto velmi často používá empirických vztahů, pomocí kterých je určen stupeň a rychlost konverze. Tyto empirické vztahy jsou velmi úzce spjaty s metodami měření kinetiky vytvrzovací reakce. [8,22,12,24]

## 1.7 Metody měření kinetiky vytvrzování EP

### 1.7.1 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)

Jednou z hlavních metod měření kinetiky vytvrzování je diferenciální snímací kalorimetrie (DSC). Tato termoanalytická metoda je založena na indikaci změn entalpie studovaného materiálu. Měřenou veličinou je rozdíl tepelných toků mezi měřeným vzorkem a referenčním vzorkem, který udržuje vzorek ve zvoleném teplotním programu. Principálně jsou rozeznávány dva teplotní programy. Izotermní scan, kdy je udržována během celého měření konstantní teplota a dynamický scan, kdy je teplota v průběhu měření lineárně zvyšována nastavenou rychlostí [8,10,11].

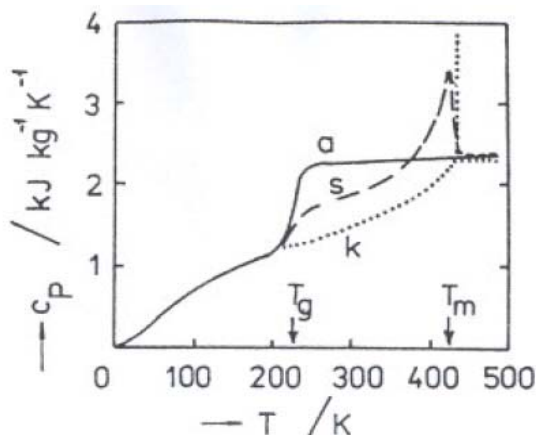
Diferenciální snímací kalorimetr je experimentální přístroj pro tepelnou analýzu, který je široce využíván k určení proudění tepla z měřených vzorků. Grafy vytvořené na tomto kalorimetru, poskytují informace o teple generovaném nebo absorbovaném vzorky jako funkci času nebo teploty. Jelikož je diferenciální snímací kalorimetr velmi citlivý na proudění tepla, stačí malé vzorky o váze většinou kolem 20 mg k detekci proudění tepla během chemické reakce [9].

Rychlost (kinetika) vytvrzování je získávána použitím Perkin Elmer DSC 7, výkonově kompenzovaným kalorimetrem. Tento výkonově kompenzovaný kalorimetr má dvě topení: jedno je pro držák vzorku EP a druhý pro držák referenčního vzorku. Za účelem minimalizace teplotního rozdílu mezi vzorkem EP a referenčním vzorkem se jednotlivé zdroje tepla pro každý vzorek regulují až po dosažení generace nebo absorpce tepla ve vzorku. Rozdíl je zaznamenáván na výstupu jako síť proudění tepla do vzorku.

Toto zařízení měří rozdíly ve vstupním výkonu, potřebnému k tomu, aby vzorek a referenční vzorek následovaly předepsanou teplotní historií. Proces měření DSC se většinou skládá z následujících čtyř kroků :

1. Rozběhnout základní bázi pro naměření požadovaného tepelného vstupu bez vzorku.
2. Připravit odpovídající hmotnost vzorku.
3. Určit správný testovací teplotní cyklus.
4. Naměřit rozsah tepelné generace nebo absorpce vzorkem. [9]

Metoda DSC poskytuje teplotní závislost měrné tepelné kapacity při konstantním tlaku  $c_p$  ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Na rozdíl od teplotního koeficientu objemové roztažnosti, který je ve sklovité i kapalně oblasti prakticky konstantní, je  $c_p$  v obou oblastech rostoucí funkcí teploty. Směrnice  $dc_p/dT$  je v kapalně oblasti menší než v oblasti sklovité (viz. obr. 5) [6].



Obr. 6. Závislost  $c_p$  polyethylenu na teplotě.

Kde: a – zcela amorfní polymer, k – zcela krystalický polymer, s – semikrystalický polymer. Křivky pro a,k, byly získány extrapolací (ze závislosti na stupni krystalizace) [6].

V okolí teploty skelného přechodu měrná tepelná kapacita rychle vzrůstá. Teplota skelného přechodu se obvykle určuje podle polohy inflexního bodu závislosti. Většina polymerů má při 20 °C hodnotu  $c_p$  v intervalu asi od 1 do 2  $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Z teplotní závislosti tepelné kapacity lze integrací vyhodnotit teplotní závislost entalpie H a entropie S vzhledem ke zvolené referenční teplotě  $T_0$ : [6]

$$\Delta H = \int_{T_0}^T c_p \cdot dT \quad (3)$$

$$\Delta S = \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} \cdot dT \quad (4)$$

Pro vyhodnocení stupně konverze a rychlosti reakce z reakčního tepla jsou používány čtyři různé metody [8,12]:

### Metoda A

Při teplotách vyšších než je vytvrzovací teplota, může být celkové teplo reakce naměřené izotermním experimentem dáno přímo ze snímaného rozdílu entalpie. To platí pouze za předpokladu, že všechno vytvořené teplo během reakčního procesu bylo zaznamenáno. Pak jsou stupeň konverze a rychlost reakce dány těmito vztahy [8,12,],

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{\text{ISO}}} \quad (5)$$

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

kde  $\Delta H_{\text{ISO}}$  odpovídá celkovému uvolněnému teplu v izotermním experimentu

Tato metoda nemůže být použita, pokud materiál není zcela vytvrzen, neboť by nebylo zaznamenáno celkové teplo uvolněné během reakce [8,12].

### Metoda B

Jestliže je provedeno po izotermním měření ještě dynamické měření až do vysoké teploty a získáno reziduální (zbytkové) teplo  $\Delta H_{\text{RES}}$ , pak to znamená, že teplo získané izotermním způsobem  $\Delta H_{\text{ISO}}$  není celkové teplo reakce. Celkové teplo reakce je pak rovno součtu tepla získaného izotermním postupem a reziduálního tepla. Pro stupeň konverze a rychlost reakce platí [8,12]:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{\text{ISO}} + \Delta H_{\text{RES}}} \quad (7)$$

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

### Metoda C

Jestliže součet reziduálního tepla a tepla získaného izotermním měřením je menší, než teplo naměřené pro stejnou reakci v dynamickém měření, nelze použít předchozí metodu. V tom případě je možno teplo získané dynamickým měřením  $\Delta H_{\text{DYN}}$  považovat za celkové teplo reakce. Stupeň konverze a rychlost reakce jsou pak dány [8,12]:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{\text{DYN}}} \quad (9)$$

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

V literatuře je uvedeno [8,12], že pro některé pryskyřice reakční teplo získané dynamickým způsobem nekoresponduje přesně s celkovým reakčním teplem. Rozdíly jsou však s výjimkou případu azeotropické kopolymerace [8,13,12] tak malé, že teplo získané dynamickým měřením může být považováno za celkové reakční teplo, aniž by prakticky došlo k chybě [8,12].

### Metoda D

Jestliže součet reakčního tepla získaného metodou A a reziduálního tepla získaného následným dynamickým scanem je menší, než teplo získané metodou C, znamená to, že jedno z nich není přesně naměřeno, protože jejich součet by měl být roven. Jak uvádí autor [8,12], může být chyba přisuzována části tepla, které nemůže být zaregistrována při izotermním měření z důvodu citlivosti DSC, případně se ztratí při ustalování DSC na začátku měření. V tom případě, bude jako celkové teplo reakce považováno teplo získané dynamickým postupem a  $\Delta H_t$  a  $(dH/dt)_t$  budou korigovány vzhledem k části tepla, které nebylo registrováno při izotermním postupu. Potom stupeň konverze a rychlost reakce jsou dány [8]:

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

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

$\alpha$  a  $da/dt$ , naměřené na základě předešlých metod, lze použít v empirických vztazích popisujících kinetiku sítující reakce.

#### Izotermní kinetická analýza

Vyhodnocením získaných stupňů konverze a rychlostí reakce lze získat empirické rovnice popisující kinetiku sítování. Toto vyhodnocení je možné buď analýzou izotermního nebo dynamického scanu [8,12].

Empirický vztah pro rychlost reakce izotermní analýzy je [8,12,14,27]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (13)$$

kde  $k$  je rychlostní konstanta závislá na teplotě,  $f(\alpha)$  je funkce závislá na stupni konverze.

Rychlostní konstanta závislá na teplotě je dána Arrheniovým vztahem [8,12,27]:

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

kde  $k_0$  je frekvenční faktor,  $E$  je aktivační energie,  $R$  je univerzální plynová konstanta a  $T$  je vytvrzovací teplota.

Vyhodnocení izotermní analýzy se provádí buď pomocí autokatalytických modelů nebo isokonverzním odvozením. Základní autokatalytický model je [8,12,27]:

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

kde  $m$  a  $n$  jsou empirické exponenty. Zlogaritmováním rovnice (15) lze pak  $k$ ,  $m$  a  $n$  vypočítat regresí ze závislosti stupně konverze  $\alpha$  na rychlosti reakce  $da/dt$  [8,12]:

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

V literatuře se pak vyskytuje ještě čtyřparametrový autokatalytický model [8,15]:

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

$$k_1 = k_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (18)$$

$$k_2 = k_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (19)$$

Význam exponentů je totožný jako v předchozím případě. Tento model je nejčastěji upřednostňován při reakcích s dlouhou indukční periodou [15].

Izokonverzní odvození lze odvodit substitucí Arrheniovy rovnice (14) do vztahu pro rychlost reakce (13). Úpravami lze získat pro konkrétní stupeň konverze vztah [8,12]:

$$\ln t = A + \frac{E}{RT}, \quad (\alpha = ct) \quad (20)$$

$$\text{kde } A = \ln\left[\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}\right] - \ln k_0 \quad (21)$$

Z rovnice (21) lze získat aktivační energii ze závislosti přirozeného logaritmu času  $t$  na reciproké teplotě. Dalším možným izokonverzním odvozením je:

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

Izokonverzním odvozením na rozdíl od autokatalytického modelu není možné získat rychlostní konstantu Arrheniovy rovnice (15) a  $f(\alpha)$  [8,16].



## Dynamická kinetická analýza

Při měření za konstantního vzrůstu teploty (dynamickém scanu) je rychlost reakce závislá na rychlosti zvyšování teploty. Všechny tři existující postupy dynamické kinetické analýzy využívají závislosti rychlostí reakce při různých rychlostech dynamického scanu na reciproké teplotě při konstantním stupni konverze. Stupeň konverze a rychlost reakce se vypočítají podle metody C.

První metodou dynamické analýzy je izokonverzní odvození, které je velmi podobné izokonverznímu odvození v případě izotermní analýzy (22) a i vyhodnocení je analogické [8,12]:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[k_0 f(\alpha)\right] - \frac{E}{RT}, \quad (\alpha = ct) \quad (23)$$

Dalšími dvěma jsou Ozawova metoda [8,12,17] a Kissingerova metoda [8,12]. Ozawova metodu je definována vztahy [8,12]:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{dt} = \frac{k_0}{\varphi} \int_0^T e^{-(E/RT)} dT \quad (24)$$

kde  $\varphi$  je rychlost zvyšování teploty v průběhu dynamického scanu. Pak:

$$\log \varphi = A' - 0,4567 \frac{E}{RT} \quad (25)$$

Pro každý stupeň konverze je  $A'$  konstantní a je rovno:

$$A' = \log\left[\frac{k_0 E}{g(\alpha) R}\right] - 2,315 \quad (26)$$

Kissingerova metoda je na vztahu  $\varphi$  a teploty exotermního píku reakce  $T_p$  [8,12]:

$$\ln\left[\frac{\varphi}{T_p^2}\right] = \ln\left[\frac{k_0 R}{E}\right] - \left[\frac{E}{RT_p}\right] \quad (27)$$

Jak je patrné, dynamickou analýzou je možno určit pouze aktivační energii vytvrzování, s výjimkou Kissingerovy metody, která umožňuje získat i frekvenční faktor  $k_0$  [8,12].

### 1.7.2 Dynamická mechanická analýzy (DMA)

DMA sleduje odezvu mechanických vlastností materiálu na vybuzené kmity. Pomocí této metody je možno stanovit závislost elastického modulu  $E'$  a mechanického tlumení  $E''$  na teplotě či na čase a z nich určit ztrátový úhel  $\text{tg } \delta$ . Ze závislosti ztrátového úhlu na teplotě lze zjišťovat  $T_g$  [8,18,6] a ze závislosti na čase za konstantní teploty stupeň konverze [10,18]. Pro výpočet ztrátového úhlu platí [19]:

$$\text{tg } \delta = \frac{E''}{E'} \quad (28)$$

A z toho stupeň konverze je možno vyjádřit [8,18]:

$$(\text{tg } \delta)_{\text{max}} = 0,66 - 0,55\alpha \quad (29)$$

$$\text{Area}_{\text{peak}} = 32,1 - 25,3\alpha \quad (30)$$

Kde  $\text{Area}_{\text{peak}}$  je plocha pod píkem se stupněm konverze  $\alpha$ .

### 1.7.3 Infračervená absorpční spektroskopie (FTIR)

FTIR je spektroskopická metoda založená na studiu infračervených absorpčních spekter. Podstatou jejich vzniku je působení elektromagnetického záření různých vlnových délek (0,77 – 1000 mikrometrů, infračervená oblast) na molekuly studovaných látek. Záření je přitom schopno předat molekulám jisté dávky energie – kvanta. Tzn. že u celého souboru vlnových délek, které jsou v dané oblasti k dispozici, nastává přenos energie při určitých diskretních hodnotách. Z tohoto důvodu dochází v některých místech k výraznější absorpci záření a vznikají tak „vrcholky“ na absorpční křivce, sestrojené pro určitý obor vlnových délek. Tuto křivku nazýváme absorpční spektrum a okolí zmíněných „vrcholků“ nazýváme absorpční pásy. Vlnové délky maxim těchto pásů jsou charakteristické pro určité strukturální prvky molekuly zkoumané sloučeniny, neboť IČ spektra souvisí

s vibračními a rotačními pohyby molekul a poloha řady absorpčních pásů souvisí v podstatě jen s vibracemi některých jednoduchých kovalentních vazeb, např. C = C, C = O, nebo charakteristických skupin atomů, např. –CH<sub>2</sub>–, –NH<sub>2</sub>. Tato technika se používá k identifikaci látek, zjištění funkčních skupin, určení mikrostruktury polymerů apod. [8,10,20]. Lze ji použít i pro studium kinetiky chemických reakcí, např. síťování, kdy z jednotlivých absorbancí konkrétních vlnových délek je možno zjistit úbytek nebo nárůst konkrétních vazeb atomů v průběhu vytvrzování [8,20,28].

Pro každý pík IR lze z absorbancí vypočítat stupeň konverze [28],

$$\alpha = 1 - \frac{\overline{A_t - z}}{\overline{A_0 - z}} \text{ pro zmenšující se píky} \quad (31)$$

$$\alpha = 1 - \frac{\overline{A_0 - z}}{\overline{A_t - z}} \text{ pro zvětšující se píky} \quad (32)$$

kde  $A_t$  je celková absorbance,  $A_0$  je absorbance v čase  $t = 0$ ,  $z$  je korekční faktor používaný v případě úplné absence styrenu [8].

#### 1.7.4 Ostatní metody

Jednou z možností, jak nepřímě zjistit stupeň konverze, je vyhodnotit změnu viskozity během vytvrzování, neboť se vzrůstajícím stupněm konverze vzrůstá viskozita. Měření může být prováděno např. na rotačním viskozimetru válec – válec [8,16]. Ze změny kroutícího momentu v průběhu vytvrzování při konstantní teplotě je možno určit změnu viskozity a z té následně stupeň konverze. Nevýhodou této metody je nutná kalibrace pomocí DSC. Výhodou této metody je určení reologického chování EP během zpracovatelského procesu. Tuto metodu lze použít pouze do bodu gelace [8,16,27].

Pro matematický popis lze použít semiempirický model [27],

$$\eta(t) = \eta_0 \exp(kt) \quad (33)$$

kde  $\eta_0$  je viskozita nevytvrzené pryskyřice a  $k$  je rychlostní konstanta [8].

Dielektrometrie je další technika, pomocí které je možno zjistit kinetické parametry vytvrzování EP, a to na základě jejich dielektrických vlastností. Principem měření je měření permitivity a dielektrického fázového úhlu, které se během síťování mění [8,22,23, 24, 26, 27]. V současnosti jsou již k dispozici i komerčně vyráběná měřicí zařízení [56].

## 1.8 Příklad měření kinetiky vytvrzování EP na DSC

V našem případě byl vybrán vzorek DGEBP (diglycidylether bisfenolu A) epoxidové směsi skládající se z 0,16 mol 4,4' – bisfenolu A, 3,35 mol epichlorhydrinu a 0,005 mol benzyltrimethylamonium bromid a vše smícháno v 500 ml baňce. Tato směs byla zahřívána po dobu 40 min a poté byl ještě přidán 0,33 mol NaOH a směs opět promíchána a zahřívána dalších 45 min. Reakce byla ukončena za teploty okolního prostředí po dalších dvou hodinách [9].

Samotné měření kinetiky vytvrzování bylo provedeno na Perkin – Elmer DSC 7 kalorimetru, který byl zahříván od 25 až po 300 °C různou rychlostí (od 2 do 5 a 10 °C) v nitrogenové atmosféře. Pro kalorimetrickou kalibraci bylo použito standardní čisté indium [9].

Kinetiku vytvzovacího procesu určíme dle vztahu

$$da/dt = K(T).f(\alpha) \quad (34)$$

kde  $K(T)$  je teplotně závislý reakční poměr konstantní a  $f(\alpha)$  je funkce závislého kinetického modelu.

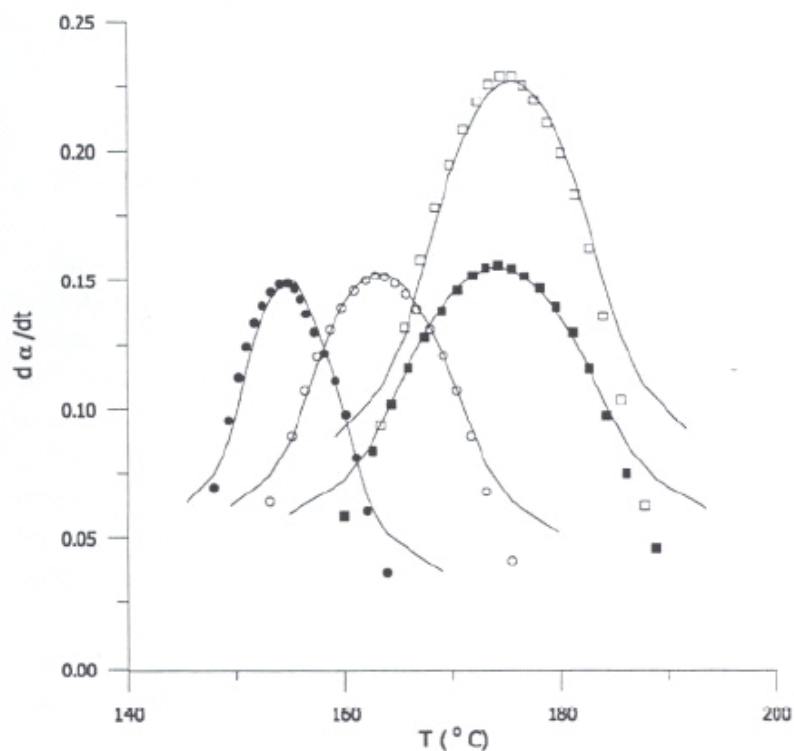
Kinetické parametry vytvzovacího procesu byly určeny izokonverzní metodou (objevena Málkem). Jakmile je určeno  $E_a$ , vyhodnotí se funkce  $y(\alpha)$  a  $z(\alpha)$ :

$$y(\alpha) = (da/dt) \cdot e^x \quad (35)$$

$$z(\alpha) = \pi(x) \cdot (da/dt) \cdot T/\beta \quad (36)$$

kde  $x$  je redukovaná aktivační energie ( $E_a/RT$ ),  $\beta$  je rychlost vzrůstu teploty ( $K.min^{-1}$ ) a  $\pi(x)$  je výraz teplotního integrálu [9].

Jak blízko jsou si teoreticky vypočítané hodnoty kinetiky vytvrzování a experimentálně naměřené hodnoty na DSC, lze dobře vidět na grafu vzájemného srovnání těchto hodnot (viz. obr. 7).



Obr. 7. Porovnání naměřených (plné křivky) a vypočítaných (body) hodnot DSC, křivky odpovídají kinetice vytvrzování pro vzorky DGEBP [9]

Kde : ● je vzestup teploty rychlostí 2 °C.min<sup>-1</sup>

○ je vzestup teploty rychlostí 3 °C.min<sup>-1</sup>

■ je vzestup teploty rychlostí 4 °C.min<sup>-1</sup>

□ je vzestup teploty rychlostí 5 °C.min<sup>-1</sup>

## ZÁVĚR

V této bakalářské práci jsem se zabýval tematikou kinetiky (rychlosti) vytvrzování epoxidových pryskyřic. Práce postupně objasňuje základní pojmy samotné výroby epoxidových pryskyřic, jako je bisfenol A a epichlorhydrin a vysvětluje mechanismus vzniku epoxidových pryskyřic. Čtenář se dále dostává již k samotnému procesu vytvrzování, který později určuje i v praxi velmi důležité mechanické vlastnosti epoxidových pryskyřic.

Hlavní pozornost byla soustředěna na sledování a měření kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic. Rychlost reakce je změna obsahu dvojných vazeb v systému za jednotku času.

Toto měření se provádí nejčastěji metodou DSC (diferenciální snímací kalorimetrie), která je založena na indikaci změn entalpie studovaného materiálu. Patří mezi nejběžnější a nejdůležitější metody pro měření tohoto druhu. V této práci je vysvětlen základní princip DSC měření, stručný postup při měření a také základní výpočtové rovnice sloužící ke zjištění rychlosti vytvrzovací reakce. Pro vyhodnocení stupně konverze (poměru zreagovaných dvojných vazeb k celkovému počtu dvojných vazeb) a rychlosti reakce z reakčního tepla jsou používány čtyři různé metody nazvané jako A, B, C, D a jejichž princip je zde také objasněn.

Ve zbývajících kapitolách jsou alespoň stručně vysvětleny alternativní měření kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic a v závěrečné kapitole je uveden konkrétní příklad měření kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic metodou DSC.

Epoxidové pryskyřice jsou v praxi velmi rozšířené a používány jako např. lepidla, laky. Důležitou roli dnes hrají i při výrobě sportovních potřeb. Předpokládá se, že jejich význam ještě poroste.

**SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ**

- [1] **KORVASOVÁ, I.**, : *Studium mechanismu vytvrzování epoxidových pryskyřic*, Diplomová práce, Zlín :VUT FT, 1992
- [2] **LIDAŘÍK, M. a j.**,: *Epoxidové pryskyřice*, Praha: SNTL, 1983
- [3] **RYBNÍKÁŘ, F.**,: *Makromolekulární chemie II.*, [skripta], VUT Brno, 1987
- [4] **MLEZIVA, J.**, : *Výroba polymerů*, [skripta], VŠCHT Pardubice, 1990,
- [5] **MLEZIVA, J.**, : *Polymery, struktura, vlastnosti a použití*, Brno: nakl. Sobotáles, 1993
- [6] **MAISSNER B., ZILVAR, V.**, : *Fyzika polymerů*,SNTL/ALFA, Praha 1987
- [7] **KIM, J., MOON T. J., HOWELL, R. J.**, : *Graphite epox prepregs*
- [8] **PAVLICA R.**, : *Vytvrzování polymerní matrice kompozitů*, Doktorská dizertační práce, UTB ve Zlíně, 2003
- [9] **ROSU D., MITITELU A., CASCAVAL C. N.**, : *Cure Kinetics of a liquid-crystalline epoxy resin studied by non-isothermal data*,
- [10] **VONDRÁČEK, P.**, : *Metody studia a charakterizace struktury polymerů*, [skripta], Praha: VŠCHT, 1988
- [11] **BARAN, N.**, : *Príprava beta a gama fáze izotaktického polypropylénu*. Dizertační práce, Zlín: UTB FT, 2001
- [12] **SALLA, J.M., RAMIS, X.**, : *Polym Eng Sci.* , **1996**
- [13] **RYBNÍKÁŘ, F.**, : *Makromolekulární chemie I.* , [skripta], Zlín: VUT FT
- [14] **MARTIN, J.L., CADENATO, A., SALLA, J.M.**, : *Thermochim Acta*, 1997
- [15] **LIN, C.M., WENG, C.I., HO, C.T.**, : *Polymer.*, **2000**
- [16] **DELACABA, K., GUERRERO, P. G., et al.**, : *Polymer.*, **1996**
- [17] **RAMIS, X., SALLA, J.M.**, : *J Polym Sci Pol Phys.*, **1997**
- [18] **VILAS, J.L., LAZA, J.M., GARAY, M.T. et al.** : *J Polym Sci Pol Phys.*, **2001**
- [19] **KLEPAL, V.**,: *Přednášky z fyziky polymerů*, Zlín: VUT FT, 1997-8
- [20] **CROMPTON, T.R.**, : *Analýza plastů*, SNTL, Praha, 1989

- 
- [21] **YOUSEFI, A., LAFLEUR, P.G., GAUVIN, R., : *Polym composite*, 1997**
- [22] **TOMANOVÁ, S., *Vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic*. Diplomová práce., Zlín: UTB FT, 2000**
- [23] **SHEPARD, D., SUNTURIA, T., : *American Laboratory*, 1993**
- [24] **ALPERSTEIN, D., NARKIS, M., SIEGMANN, A., : *J Polym Eng.*, 1995**
- [25] **[www.netzsch.com](http://www.netzsch.com)**
- [26] **HOLZMULLER, W., ALTENBURG, K., : *Fyzika polymerů*, SNTL, Praha, 1966**
- [27] **HATAKEYMA, T., QUINN, F.X., : *Thermal analysis*, John Wiley & Sons, New York, 1994**
- [28] **DELAHAYE, N., MARAIS, S., SAITER S., J.M. et al., : *J appl Polym Sci.*, 1998**
- [29] **HRBÁČEK, J., BLAHA A., PAVLICA R., : *Optimal Curing Parameters Definition of Epoxy Resins by Mechanic Characteristics Evaluation after Curing*, Conference on Physical, Organic, and Polymer Chemistry, Vienna, 2004**



## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

$\alpha$	Stupeň konverze (1)
$\beta$	Rychlost vzrůstu teploty ( $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$A_t$	Celková absorbance (1)
$A_0$	Absorbance v čase $t = 0$ (1)
$c_p$	Měrná tepelná kapacita při konst. tlaku ( $\text{J}\cdot\text{kg}\cdot\text{K}^{-1}$ )
DGEBP	Diglycidylether bisfenolu A
DSC	Diferenciální snímací kalorimetrie
DMA	Dynamická mechanická analýza
$E$	Aktivační energie ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$E'$	Elastický modul
$E''$	Mechanické tlumení
EP	Epoxidové pryskyřice
FTIR	Fourierova transformační infračervená spektroskopie
$f(t)$	Funkce teploty v čase $t$ na hranici systému ( $^{\circ}\text{C}$ )
$f(\alpha)$	Funkce závislá na stupni konverze (1)
$\varphi$	Rychlost vzestupu teplot ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ )
$\eta$	Dynamická viskozita ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )
$\Delta H$	Entalpie (J)
$\Delta H_{\text{DYN}}$	Celkové uvolněné teplo při dynamickém měření ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$\Delta H_{\text{ISO}}$	Celkové uvolněné teplo při izotermním měření ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$\Delta H_{\text{R}}$	Celkové uvolněné teplo reakce ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$\Delta H_{\text{RES}}$	Reziduální (zbytkové) teplo ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$\Delta H_t$	Uvolněné teplo v čase $t$ ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )
IR	Infračervená spektroskopie
$k$	Rychlostní konstanta ( $\text{s}^{-1}$ )
$k_0$	Frekvenční faktor z Arrheniovy rovnice ( $\text{s}^{-1}$ )
$m, n$	Empirické exponenty autokatalytického modelu (1)
$R$	Univerzální plynová konstanta ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$\Delta S$	Entropie ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$t$	Čas (s)

---

T	Absolutní teplota (K)
$T_0$	Počáteční teplota pole v profilu ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_P$	Teplota exotermního píku reakce ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_V$	Vytvrzovací teplota ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\text{tg } \delta$	Ztrátový úhel (1)
z	Korekční faktor (1)

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1. Reakční mechanismus vzniku epoxidových pryskyřic.....	8
Obr. 2. Reakce vzniku bisfenolu A.....	9
Obr. 3. Vytvrzování užitím anhydridu jako vytvrzovacího činidla <b>[Error! Bookmark not defined.</b>	
Obr. 4. Příprava auktu s nadbytkem polyamidu a EP.....	17
Obr. 5. Příprava polyaminoamidů reakcí dimerních mastných kyselin s alifatickými polyamidy. ....	17
Obr. 6. Závislost $c_p$ polyethylenu na teplotě. ....	20
Obr. 7. Porovnání naměřených (plné křivky) a vypočítaných (body) hodnot DSC, křivky odpovídají kinetice vytvrzování pro vzorky DGEBP.....	29