

# **Využití luminiscenční spektroskopie pro studium kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic**

Ing. Michaela Mikuličová, Ph.D.

Teze disertační práce



# Univerzita Tomáše Bati

## Fakulta aplikované informatiky

Teze disertační práce

### **Využití luminiscenční spektroskopie pro studium kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic**

**Use of Luminescence Spectroscopy to Study the Cure Kinetics  
of Epoxy Resins**

**Autor:** **Ing. Michaela Mikuličová, Ph.D.**

**Studijní program:** Inženýrská informatika (P3902)

**Studijní obor:** Inženýrská informatika (3902V023)

**Školitel:** doc. RNDr. Vojtěch Křesálek, CSc.

**Oponenti:** prof. RNDr. Ivan Pelant, DrSc.  
prof. RNDr. Milan Potáček, CSc.  
prof. Ing. Jarmila Vilčáková, Ph.D.

Zlín, březen 2023

© Michaela Mikuličová

Vydala **Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně** v edici **Doctoral Thesis Summary**.  
Publikace byla vydána v roce 2023.

*Klíčová slova: luminiscenční spektroskopie, epoxidová pryskyřice, kinetika vytvrzování, navýšení toku fotoluminiscenčního záření*

*Key words: luminescence spectroscopy, epoxy resin, cure kinetics, increase in the photoluminescent flux*

Plná verze disertační práce je dostupná v Knihovně UTB ve Zlíně.

ISBN 978-80-7678-157-3

## **ABSTRAKT**

Disertační práce se zabývá využitím luminiscenční spektroskopie pro studium kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic. Tato metoda je rychlá, citlivá a bezkontaktní, a je tedy vhodná pro kontinuální měření v průběhu výrobního procesu. Cílem práce je pomocí luminiscenční spektroskopie odhadnout dobu vytvrzení vybrané epoxidové pryskyřice. Za tímto účelem byl vytvořen matematický model kinetiky vytvrzování, který umožňuje určit vybrané technologické parametry z měření provedených v počátku reakce. Tento model může v praxi posloužit jako základ pro vytvoření algoritmu pro automatické řízení procesu v Průmyslu 4.0.

Při ověření modelu na epoxidovém systému s větším objemovým zlomkem tvrdidla se objevil jev navýšení toku fotoluminiscenčního záření v počátku vytvrzovacího procesu. Tento jev brání určení potřebných kinetických parametrů. V práci proto byla popsána možná příčina tohoto navýšení. Také byla určena časová konstanta, po jejímž čtyřnásobku proces navýšení končí a probíhající reakci lze dále studovat z pohledu chemického síťování pomocí luminiscenční spektroskopie.

## **ABSTRACT**

The dissertation deals with the use of luminescence spectroscopy to study the cure kinetics of epoxy resins. This method is rapid, sensitive, and non-contact; therefore, it is suitable for continuous measurement during the production process. The aim of the work is to estimate the cure time of selected epoxy resin using luminescence spectroscopy. For this purpose, a mathematical model of cure kinetics was created. This model enables the determination of selected technological parameters from measurements made at the beginning of the reaction. In practice, this model can serve as a basis for creating an algorithm for automatic process control in Industry 4.0.

When verifying the model on an epoxy system with a larger volume fraction of the hardener, the phenomenon of increasing the flux of photoluminescent radiation at the beginning of the curing process appeared. This phenomenon limits the determination of the necessary kinetic parameters; therefore, its possible cause was described in this work. Moreover, the time constant of this phenomenon was determined. After four times this time, the process of increase ends, and the ongoing reaction can be further studied from the point of view of chemical crosslinking using luminescence spectroscopy.

# OBSAH

ÚVOD.....	5
1. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY .....	5
2. CÍLE PRÁCE.....	7
3. TEORETICKÝ RÁMEC .....	8
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	10
4.1 Instrumentace.....	10
4.2 Materiály.....	11
5. MĚŘENÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ.....	11
5.1 Kinetika vytvrzování epoxidové pryskyřice EPOXY 1200 .....	12
5.2 Vysvětlení navýšení toku fotoluminiscenčního záření na začátku vytvrzovací reakce pryskyřice SLIP-LG 100.....	16
6. PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI .....	23
ZÁVĚR.....	25
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	26
SEZNAM OBRÁZKŮ .....	32
SEZNAM TABULEK.....	33
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	33
PUBLIKAČNÍ AKTIVITY AUTORKY .....	34
ODBORNÝ ŽIVOTOPIS AUTORKY.....	37

# ÚVOD

Luminiscenční spektroskopie je rychlá, citlivá, neinvazivní metoda založená na principu fotoluminiscence. Fotoluminiscence je emise ultrafialového, viditelného nebo infračerveného záření a nastává při návratu elektronu z excitovaného do základního stavu. Příčinou tohoto jevu je absorpce excitační energie ve formě fotonu látkou, což vede k excitaci elektronu do některého z vyšších energetických stavů. V závislosti na povaze excitovaného stavu lze fotoluminiscenci rozdělit na fluorescenci a fosforescenci. V případě fluorescence je návrat elektronu z excitovaného do základního stavu spinově povolený a emise fotonu probíhá rychle. U fosforescence je návrat elektronu do základního stavu spinově zakázaný a emise fotonu je tudíž pomalá. Pro popis těchto procesů, které se vyskytují mezi absorpcí a emisí záření, se běžně používá Jablonského diagram [1–4].

Luminiscenční spektroskopii lze rozdělit na steady-state (ustálenou) a time-resolved (časově rozlišenou). Při steady-state měřeních je vzorek excitován kontinuálním zářením a je zaznamenána intenzita nebo emisní spektrum vzorku. Při time-resolved měřeních je vzorek vystaven pulzu záření a je zaznamenán pokles intenzity luminiscence nebo pokles anizotropie [1]. V této práci je pro veškerá luminiscenční měření použita steady-state luminiscenční spektroskopie, a to proto, že Fakulta aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně vlastní dva spektrofluorimetry pro steady-state měření, a také proto, že díky jednoduché a levné instrumentaci lze potenciálně zkonstruovat přístroj na míru přímo pro konkrétní aplikaci.

Disertační práce se zabývá využitím luminiscenční spektroskopie pro studium kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic. Epoxidové pryskyřice byly zvoleny s ohledem na jejich široké využití v mnoha oblastech, jako jsou automobilový, letecký a lodní průmysl, elektrotechnika, optoelektronika, ale také oblast bezpečnosti. Pro monitorování vytvrzování epoxidových pryskyřic během výrobního procesu se steady-state luminiscenční spektroskopie nabízí jako vhodná metoda, protože měření probíhá velmi rychle a především bezkontaktně.

Hlavním cílem práce je stanovit odhad doby vytvrzení vybrané epoxidové pryskyřice pomocí luminiscenční spektroskopie. K naplnění tohoto cíle byl vytvořen matematický model kinetiky vytvrzování, který umožňuje určit některé technologické parametry již v počátku reakce, což je, z hlediska zamýšleného využití při automatickém řízení v Průmyslu 4.0, žádoucí.

## 1. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Epoxidové pryskyřice jsou všestranné termosety, které lze použít jako lepidla, pojiva, matrice kompozitů nebo nátěrové a zalévací hmoty [5–9]. Molekula nevytvrzené pryskyřice obsahuje jeden, častěji však dva oxiranové kruhy neboli

epoxidové skupiny, které jsou obvykle umístěny na konci molekuly kvůli vysoké reaktivitě této pozice [10]. Oxiranový kruh se skládá ze dvou uhlíkových a jednoho kyslíkového atomu. Důležitou vlastností pryskyřic je, že po aplikaci dojde k vytvrzení. To zajišťuje vytvrzovací činidlo neboli tvrdidlo, což je látka, která v molekule obsahuje aktivní vodíkové ionty, které reagují s oxiranovými kruhy a způsobí jejich otevření. V důsledku této reakce dochází k vytvoření pevné trojrozměrné sítě v objemu materiálu, který byl původně tekutý [5]. Pro zlepšení nebo modifikaci stávajících vlastností pryskyřice mohou být do směsi přidána plniva (např. vlákna a textilní struktury na bázi skleněných nebo uhlíkových vláken), nanočástice různých vlastností [11–13], popř. barviva nebo pigmenty [14].

Materiály na bázi epoxidů mají dobré mechanické, elektrické i optické vlastnosti, jsou odolné vůči prostředí a jejich nanášení a použití je poměrně snadné. Z těchto důvodů mají epoxidy široké uplatnění. V automobilovém, leteckém a lodním průmyslu se epoxidy používají jako antikoroziční nátěry, lepidla a matrice kompozitů [8,15,16]. V elektrotechnice se epoxidy vzhledem k výborným izolačním vlastnostem uplatňují např. pro výrobu desek tištěných spojů nebo pouzder elektronických součástek, které chrání před zkratem, vlhkostí, prachem a před mechanickým a fyzickým poškozením [6,17]. Pryskyřice, kde je jako plnivo použit kov, se pak využívají pro elektromagnetické interferenční stínění [15]. V optoelektronice se epoxidy používají především jako zalévací hmoty pro zapouzdrění LED a jako materiál pro výrobu optických filtrů [14]. V bezpečnostní oblasti se epoxidy kromě již zmíněných aplikací uplatňují jako matrice kompozitů pro výrobu prostředků balistické ochrany, jakými jsou např. balistické vesty.

Náročné aplikace, jako je stavba letadel, vyžadují, aby složení kompozitu bylo přesně reprodukovatelné. Z toho důvodu se pro tyto aplikace používají epoxidové prepregy, což jsou polotovary pro výrobu vláknových kompozitů. Jsou tvořeny vláknovými výztužemi předimpregnovanými částečně vytvrzenou pryskyřicí. Obvykle je volena pryskyřice, která k úplnému vytvrzení vyžaduje vysokou teplotu. Prepregy jsou proto vytvrzovány v autoklávu [5,18].

Na konečné vlastnosti epoxidů a materiálů z nich vyrobených má podstatný vliv proces vytvrzování, který musí probíhat za podmínek optimalizovaných pro daný materiál nebo směs [9,19]. Kinetiku vytvrzování lze zkoumat pomocí mnoha kontaktních i bezkontaktních metod. Mezi běžně používané kontaktní metody patří diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) [10,20–27], dielektrická spektroskopie [28–32] a ultrazvukové metody [19].

Roste zájem o bezkontaktní metody. Pro analýzu vlastností závisících na složení pryskyřice lze využít infračervenou spektroskopii v blízké (NIR) a střední (MIR) infračervené oblasti [33,34] nebo ultrafialovou-viditelnou spektroskopii (UV-VIS) a infračervenou spektroskopii s Fourierovou

transformací (FT-IR) [20,26,35]. Pro popis kinetiky síťování byla v [36] použita simultánní DSC-FT-IR. Pomocí FT-IR, UV-VIS, Ramanovy a luminiscenční spektroskopie byly v [11,12,37] zkoumány směsi pryskyřice a nanočástic a jejich vytvrzování. Byly zkoumány také mechanochemické změny v absorpci a fluorescenci pryskyřic [38].

Specifické chemické reakce při vytvrzování pryskyřic jsou detailně popsány a vysvětleny např. v [22,39] a vzhledem k zaměření práce na luminiscenční spektroskopii nebudou dále rozebírány. Luminiscenční spektroskopie byla spolu s blízkou infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (FT-NIR) použita pro studium tepelného vytvrzování prepregů v [40,41]. Bylo využito toho, že vlivem otvírání oxiranových kruhů během procesu vytvrzování dochází k poklesu intenzity luminiscence. Bylo zjištěno, že FT-NIR i luminiscenční spektroskopii lze společně dobře použít pro studium procesu vytvrzování, a že obě metody umožňují získat kinetické parametry.

Luminiscence oxiranových kruhů jako indikátor stavu vytvrzení bude využita i v této práci. Na rozdíl od [11,40] nebude použit model vyžadující znalost intenzity luminiscence po ukončení vytvrzování, ale bude vytvořen matematický model umožňující určit vybrané kinetické parametry procesu z měření provedených v počátku reakce.

## 2. CÍLE PRÁCE

Disertační práce se zabývá využitím luminiscenční spektroskopie pro studium kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic. Epoxidové pryskyřice se používají samostatně nebo ve formě kompozitů napříč odvětvími, např. v automobilovém a leteckém průmyslu, při výrobě sportovního vybavení a hraček, i v bezpečnostním průmyslu (např. pro výrobu balistické ochrany). Pro kvalitu výsledného materiálu je důležité správné vytvrzení všech částí kompozitního materiálu výrobku, který může být i velmi rozsáhlý. Jelikož současná průmyslová výroba spěje k celkové automatizaci, je důležité znát nekontaktní metody detekce stavu vytvrzení pro automatické řízení. Z tohoto úhlu pohledu byly koncipovány hlavní a dílčí cíle disertační práce.

### **Hlavní cíl disertační práce:**

Odhad doby vytvrzení vybrané epoxidové pryskyřice pomocí luminiscenční spektroskopie.

### **Dílčí cíle:**

1. Rešerše současného stavu.
2. Experimentální měření procesu vytvrzování vybraných epoxidových pryskyřic pomocí luminiscenční spektroskopie.



3. Analýza získaných dat.
4. Vytvoření matematického modelu kinetiky vytvrzování vybraných epoxidových pryskyřic.
5. Vysvětlení navýšení toku fotoluminiscenčního záření na počátku procesu vytvrzování.

### 3. TEORETICKÝ RÁMEC

Pro popis kinetiky chemických reakcí a jejich modelování se běžně používají rovnice typu:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(T) \cdot f(\alpha) \quad (3.1)$$

První člen faktorizované funkce lze formulovat jako:

$$f(T) = Z \exp\left(-\frac{w_0}{k_B T}\right) \quad (3.2)$$

což je obvyklý „arrheniovský“ popis [10,20,42–44], kde:

- $T$  je termodynamická teplota,
- $Z$  je frekvenční faktor (sterický efekt), který reprezentuje součin počtu kolizí za jednotku času a pravděpodobnosti, s jakou ke kolizi dojde,
- $w_0$  je aktivační energie (energie bariéry, kterou musí molekula překonat, aby vstoupila do síťovací reakce),
- $k_B$  je Boltzmannova konstanta [10,20,42–44].

Druhý člen rovnice (3.1) lze formulovat jako:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (3.3)$$

kde:

- $n$  je řád reakce a popisuje vliv nezreagovaného materiálu na reakci,
- $\alpha$  je stupeň konverze a může reprezentovat koncentraci látky nebo stupeň zesíťování,
- $m$  je řád autokatalytické reakce a popisuje vliv produktů na reakci [42–44].

Tyto funkce se běžně používají při modelování chování tepelných vlastností materiálů, např. pro DSC metody. Jsou však dostatečně obecné, aby je bylo možné použít pro vytvoření matematického modelu fotoluminiscenčního chování.

Změnu v intenzitě fotoluminiscenčního záření lze popsat rovnicí:

$$dI = -Ik(t) dt \quad (3.4)$$

kde

$$k(t) = k_0 \exp(-bt) \quad (3.5)$$

přičemž:

- $k(t)$  je rychlostní konstanta probíhající reakce, jejíž rychlost  $dI/dt$  v průběhu vytvrzování klesá, což je dáno tím, že rostoucí zesíťování materiálu působí proti pohybu molekul a brání přístupu a natočení molekul tvrdidla k oxiranovým kruhům pryskyřice,
- $I$  je hustota toku fotonů a reprezentuje počet detekovaných fotonů za sekundu (counts per second),
- $b = 1/\tau$ , kde  $\tau$  je časová konstanta procesu.

Kinetika chemických reakcí je často popisována rovnicí (3.4) za předpokladu, že rychlostní konstanta  $k$  se s časem nemění a reakce probíhá bez katalyzátorů, tzn. řád reakce, což je mocnina rychlostní konstanty, je roven jedné. Tento předpoklad nelze pro popis vytvrzování epoxidových pryskyřic využít, neboť viskozita prostředí v průběhu reakce výrazně roste. V důsledku toho lze konvenční kontaktní metody pro měření viskozity použít pouze na začátku reakce. V průběhu času se v celém objemu vzorku vytváří struktura, která brání pohybu molekul, a tím přiblížení a správnému natočení reakčních center pryskyřice a tvrdidla. Koeficienty difúze tedy výrazně klesají. Protože difúzní procesy jsou při vytvrzování dominantním procesem, je třeba k popisu přidat člen  $\exp(-bt)$ , který popisuje právě pokles difúzního koeficientu s časem (rovnice (3.5)). To umožňuje vhodnější popis celého procesu.

Lze předpokládat, že počet oxiranových kruhů, který v průběhu síťovací reakce klesá, se projevuje poklesem v toku fotoluminiscenčního záření, které je s jejich existencí specificky svázáno. Tento předpoklad je zdokumentován v mnoha člancích, např. [11,40,45–48], nicméně není dále nijak aplikován. V práci je proto tento jev aplikován v širším rozsahu na popis celého procesu vytvrzování.

Rovnice (3.4) byla dále integrována a upravena:

$$\int_{I(0)}^{I(t)} \frac{dI}{I} = \int_0^t -k_0 \exp(-bt') dt' \quad (3.6)$$

$$\ln \frac{I(0)}{I(t)} = \frac{k_0}{b} [1 - \exp(-bt)] \quad (3.7)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left( \ln \frac{I(0)}{I(t)} \right) = \frac{k_0}{b} \quad (3.8)$$

$$\ln \frac{I(0)}{I(t)} = \frac{k_0}{b} \left[ 1 - \left( 1 - bt + \frac{1}{2} b^2 t^2 - \dots \right) \right] \quad (3.9)$$

$$\ln \frac{I(0)}{I(t)} = k_0 t - \frac{1}{2} k_0 b t^2 + \dots \quad (3.10)$$

Předpokladem je, že každý oxiranový kruh je luminiscenčním centrem, které nezávisle na svém okolí interaguje s excitačním zářením a emituje odpovídající záření znázorněné jako emisní spektrum.

Obvyklé způsoby normování [11,40] vyžadují znalost intenzity po skončení celé reakce, která trvá dlouhý časový interval. To je ovšem pro odhad doby vytvrzení nevhodné. Proto bylo při analýze dat použito normování ve tvaru  $I(0)/I(t)$ , tzn. měření bylo vztaženo k počáteční hodnotě intenzity fotoluminiscenční odezvy.

## 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Instrumentace

Pro smíchání pryskyřice s tvrdidlem podle hmotnostního poměru udávaného výrobcem byly použity přesné laboratorní váhy KERN PLT 2000-3DM s přesností  $\pm 0,001$  g pro rozsah vážení do 200 g.

Pro vytvrzování směsi pryskyřice EPOXY 1200 s tvrdidlem P11 za zvýšené teploty byla použita temperační komora Memmert UNP 200 s přesností regulace teploty  $\pm 0,1$  °C pro teploty do 100 °C a  $\pm 0,5$  °C nad 100 °C a s maximální nastavitelnou teplotou 200 °C.

Pro vytvrzování směsi pryskyřice SLIP-LG 100 s tvrdidlem S-HG 130 za zvýšené teploty byla použita magnetická míchačka s ohřevem HeiTEC od firmy Heidolph Instruments s přesností regulace teploty  $\pm 1$  °C a s maximální nastavitelnou teplotou 300 °C.

Veškerá fotoluminiscenční spektra byla měřena pomocí spektrofluorimetru PC1 (obr. 3) od firmy ISS. Tento přístroj je vybaven 300W vysokotlakou xenonovou lampou a fotonásobičem Hamamatsu R928P v režimu čítání fotonů. Pro měření v horizontální rovině byl použit svazek křemenných optických vláken vyvedený z přístroje a upevněný v měřicí komoře vlastní výroby. Bylo navrženo měření v konfiguraci na odraz, čímž je eliminována samoabsorpce, a také je to žádoucí z hlediska uvažované průmyslové aplikace. Pro nastavení a ovládání spektrofluorimetru a záznam naměřených dat byl použit software Vinci. Po sérii experimentů byla jako nejvhodnější excitační vlnová délka zvolena  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  nm, podobně jako v již publikovaných pracích [6,14,15,35,37,40,49].

Absorpční spektra pryskyřice SLIP-LG 100 byla měřena pomocí dvousvazkového spektrofotometru UV-1900 od firmy Shimadzu. Nastavený

rozsah vlnových délek byl 200 až 1100 nm. Měření probíhalo při pokojové teplotě. Vzorek pryskyřice byl umístěn do křemenné kyvety s délkou optické dráhy 1 mm.

Indexy lomu pryskyřice SLIP-LG 100 a tvrdidla S-HG 130 byly měřeny pomocí elipsometru UVISEL 2 od firmy HORIBA ve standardní konfiguraci ve spolupráci s Fakultou chemickou VUT v Brně. Měření bylo provedeno v širokém spektrálním rozsahu mezi 200 a 800 nm. Vrstvy byly připraveny na mikroskopických sklíčkách. Před vlastním měřením byla sklíčka očištěna v ultrazvukové lázni (tenzid Neodisher a voda v poměru 2:5) po dobu 45 minut. Následně byla sklíčka opláchnuta v izopropylalkoholu a ve vodě a poté osušena stlačeným vzduchem. Vrstvy tvrdidla i epoxidové pryskyřice byly připraveny na podložku zahřátou na teplotu 70 °C z důvodu přípravy tenké vrstvy bez bublin. Na vyhodnocení dat byl použit matematický model New Amorphous od firmy HORIBA.

## 4.2 Materiály

EPOXY 1200 je vysoce viskózní nažloutlá epoxidová pryskyřice na bázi bisfenolu A, s hustotou 1,00–1,18 g/cm<sup>3</sup> a viskozitou 20000–80000 mPa·s při 25 °C. S pryskyřicí dodávané tvrdidlo P11 na bázi triethylentetraminu má při 25 °C hustotu 0,98 g/cm<sup>3</sup> a viskozitu 30 mPa·s. Hmotnostní poměr míchání pryskyřice a tvrdidla doporučený výrobcem je 100:6,5. Další informace lze nalézt v [50].

SLIP-LG 100 je nízkoviskózní, vysoce transparentní, laminační epoxidová pryskyřice na bázi bisfenolu A, s hustotou 1,13 g/cm<sup>3</sup> a viskozitou 9000–11000 mPa·s při 25 °C. S-HG 130 je velmi pomalé polyetherické tvrdidlo, s hustotou 0,96–0,98 g/cm<sup>3</sup> a viskozitou 20–40 mPa·s při 25 °C, které zajišťuje dobré vlastnosti výrobku i při vytvrzování za pokojové teploty. Pro míchání pryskyřice a tvrdidla doporučuje výrobce hmotnostní poměr 100:30 nebo objemový poměr 100:38. Další informace lze nalézt v [51].

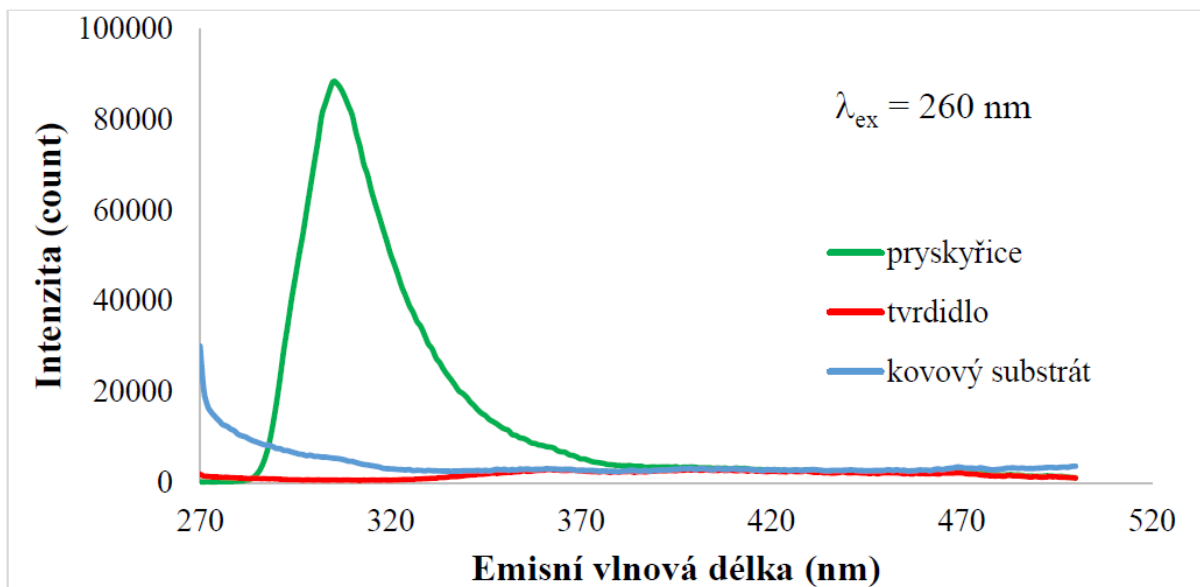
Postup přípravy vzorků byl u obou pryskyřic stejný – pryskyřice byla smíchána s tvrdidlem v hmotnostním poměru doporučeném výrobcem a důkladně zamíchána. Následně byla tenká vrstva směsi – (0,22 ± 0,03) mm v případě směsi EPOXY 1200 a (0,23 ± 0,04) mm v případě směsi SLIP-LG 100 – nanesena na kovový substrát (ocelový plech). Kovový substrát byl zvolen z důvodu dobré tepelné vodivosti, neboť vytvrzování epoxidů je exotermní reakce, a také proto, že kovy neluminiskují, což je dáno kovovou vazbou mezi atomy.

## 5. MĚŘENÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ

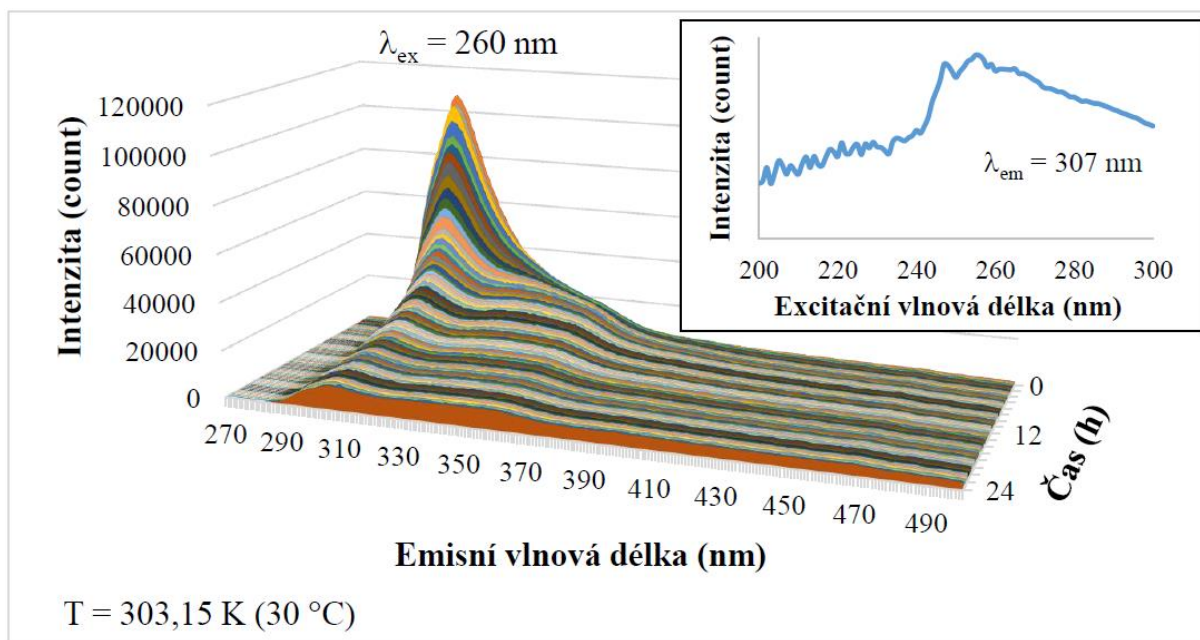
V následující kapitole jsou popsána provedená měření, analyzována získaná data a diskutovány výsledky.

## 5.1 Kinetika vytvrzování epoxidové pryskyřice EPOXY 1200

Pro ověření předpokladu, že fotoluminiscenční odezva vzorku je dána epoxidovou složkou, byla nejprve naměřena spektra jednotlivých komponent zkoumaného vzorku. Na obr. 1 lze vidět, že detekovaný zářivý tok je primárně tvořen samotnou pryskyřicí a nikoli tvrdidlem nebo substrátem.



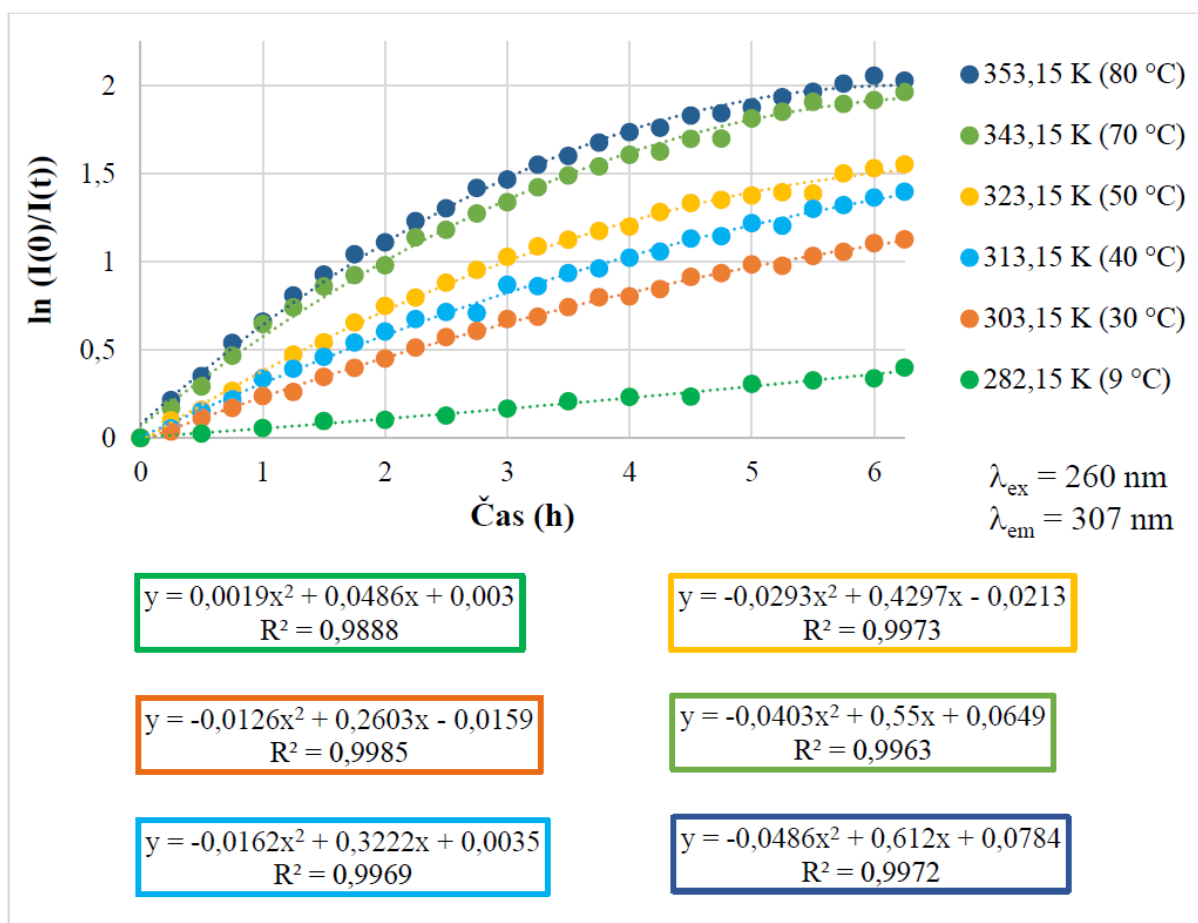
Obr. 1. Fotoluminiscenční spektra materiálů (kovového substrátu, tvrdidla P11 a pryskyřice EPOXY 1200) naměřená při excitační vlnové délce 260 nm.



Obr. 2. Závislost intenzity fotoluminiscence směsi pryskyřice EPOXY 1200 na čase pro různé vlnové délky při konstantní excitační vlnové délce 260 nm při teplotě 30 °C. V pravém horním rohu je znázorněno excitační spektrum pryskyřice pro emisní vlnovou délku 307 nm, která odpovídá luminiscenci oxiranových kruhů.

Na obr. 2 jsou zobrazena emisní spektra naměřená při teplotě 30 °C za 24 h. V těchto spektrech byl nalezen výrazný pík na  $\lambda_{em} = 307$  nm, který odpovídá luminiscenci oxiranových kruhů [40]. Excitační spektrum samotné pryskyřice pro  $\lambda_{em} = 307$  nm (na obr. 2 vpravo nahoře) ukazuje, že maximální intenzita fotoluminiscence se nachází v oblasti kolem  $\lambda_{ex} = 260$  nm.

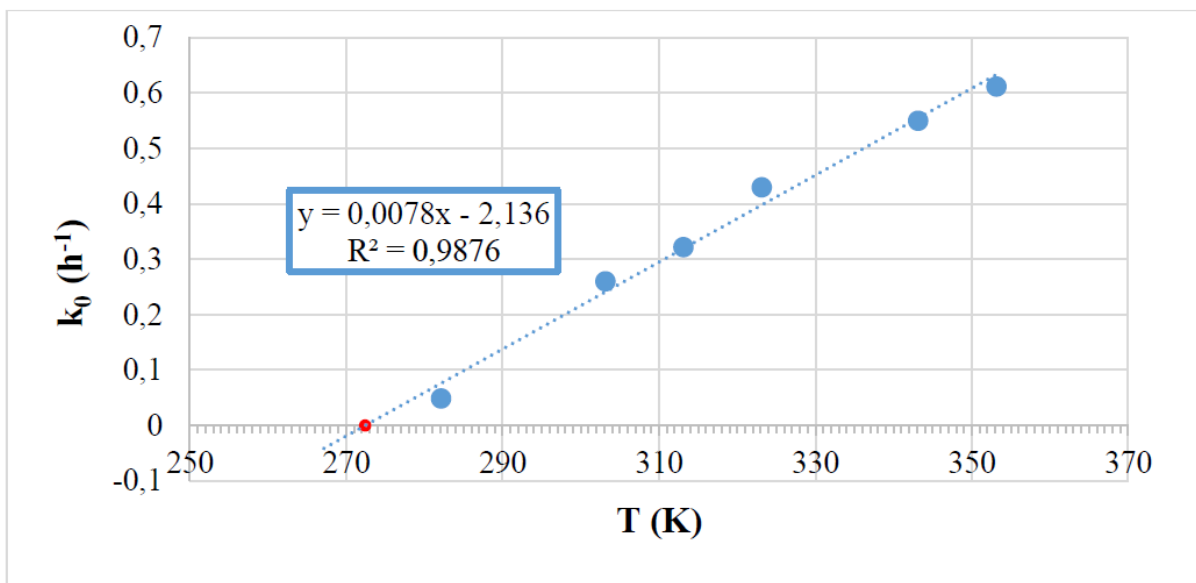
Pro každou měřenou teplotu byly hodnoty fotoluminiscenčních intenzit odpovídajících píku na  $\lambda_{em} = 307$  nm normovány (levá strana rovnice (3.10)) a vyneseny v závislosti na čase. Relativní nejistota provedených měření se pohybuje v intervalu (3–8) %. Jednotlivé průběhy byly následně proloženy kvadratickým polynomem podle rovnice (3.10). Výsledné závislosti spolu s rovnicemi proložených kvadratických polynomů jsou zobrazeny na obr. 3.



Obr. 3. Závislost logaritmu poměru intenzit fotoluminiscence směsi pryskyřice EPOXY 1200 na čase pro různé teploty vytvrzování (9 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 70 °C, 80 °C). Časové závislosti jsou proloženy kvadratickým polynomem podle rovnice (3.10).

Vytvrzení celého systému může trvat i několik dnů. Otázkou je, zda lze určit teplotu, při které se síťovací reakce zastaví, tedy teplotu, při které by mohl být např. prepreg uchovávan, aniž by došlo k vytvrzení. Z rovnice (3.4) vyplývá, že úbytek toku záření za krátký časový interval je nulový, když  $I = 0$ , což je celkem

nezajímavý případ, nebo když  $k(t) = 0$ . Z rovnice (3.5) lze vidět, že  $k(t)$  se bude blížit nule pro velmi velké  $t$ , což odpovídá ukončení síťovací reakce, nebo pokud  $k_0 = 0$ . Rychlostní konstanta reakce v čase  $t = 0$ , tj. na počátku, závisí na několika veličinách, ale především na teplotě. Pomocí rovnice (3.10) lze z rovnic kvadratických polynomů na obr. 3 získat závislost  $k_0$  na termodynamické teplotě  $T$  (obr. 4). Daty byla proložena přímka a byl získán odhad teploty, při které  $k_0 = 0$ , což je v tomto případě  $T = 272,5 \text{ K}$  ( $-0,7 \text{ °C}$ ). Pro zastavení síťovací reakce je tedy nutné uchovávat zkoumanou směs pryskyřice a tvrdidla při teplotách nižších než  $-0,7 \text{ °C}$ .



Obr. 4. Závislost rychlostní konstanty  $k_0$  směsi pryskyřice EPOXY 1200 na termodynamické teplotě  $T$ . Červeným bodem je znázorněna odhadnutá teplota  $T = 272,5 \text{ K}$  ( $-0,7 \text{ °C}$ ), při které  $k_0 = 0$ .

Pro průběh síťovací reakce je nutné, aby se molekuly tvrdidla difúzí dostaly k polohám oxiranového kruhu na epoxidových molekulách. Pro popis chemických vlastností závislých na teplotě se často používá Arrheniův vztah [10,20,42–44]:

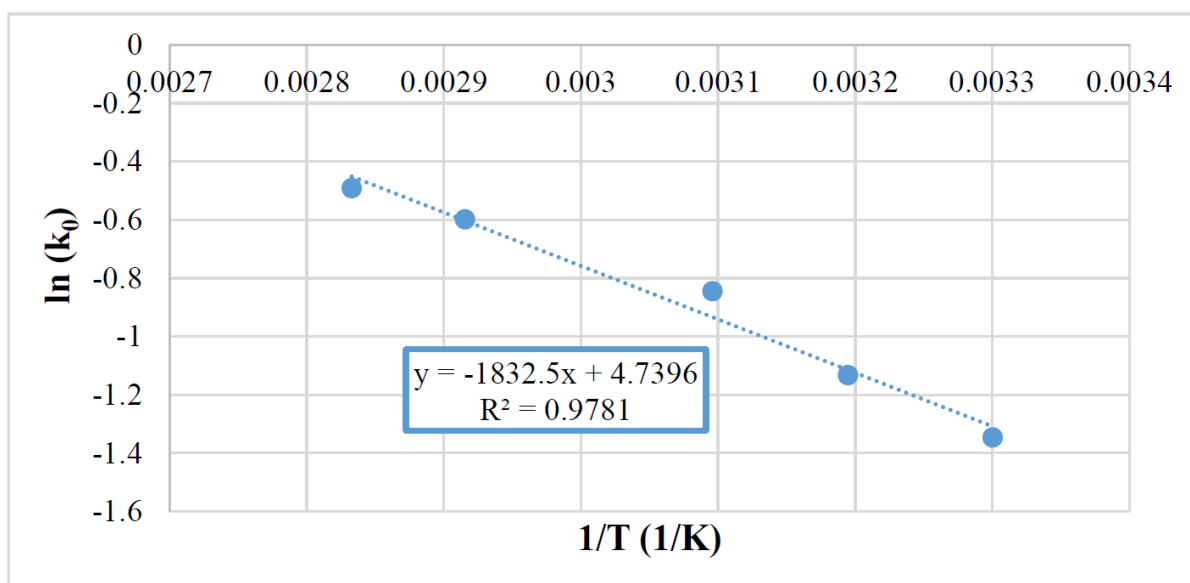
$$k_0 = A \exp\left(-\frac{w_0}{k_B T}\right) \quad (5.1.1)$$

Pro stanovení potenciální energie bariéry  $w_0$  byl tento vztah upraven do tvaru:

$$\ln k_0 = \ln A - \frac{w_0}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.1.2)$$

Pomocí rovnice (5.1.2) a dat na obr. 5 je tak možné odhadnout hodnotu energie bariéry (aktivační energie), v tomto případě  $w_0 = 158 \text{ meV}$  ( $15,24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Tato hodnota odpovídá pouze otevírání oxiranových kruhů. Aktivační energii všech reakcí [39] probíhajících během procesu vytvrzování lze určit pomocí DSC, přičemž tato energie se pohybuje v rozsahu od 50 do 80  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

[10,20,22,25,26,36]. Pro srovnání: součin  $k_B$  a  $T$  je pro teplotu 293,15 K (20 °C) přibližně 25 meV (2,41 kJ·mol<sup>-1</sup>).



Obr. 5. Závislost logaritmu rychlostní konstanty  $\ln(k_0)$  směsi pryskyřice EPOXY 1200 na převrácené hodnotě termodynamické teploty  $1/T$ .

Z praktického hlediska má velký význam také čas, kdy bude pryskyřice zcela vytvrzena. Pomocí rovnice (3.10) a dat z obr. 3 lze určit jak hodnoty  $k_0$ , tak hodnoty  $b$  pro odpovídající teploty vytvrzování. Podstatné je zjistit, kdy bude proces v  $(q \times 100)$  % stupně vytvrzení. V rovnici (3.8) lze vidět, že hodnota sledované funkce dosáhne čísla  $k_0/b$  za velmi dlouhý čas. Otázkou je, za jaký čas dosáhne funkce hodnoty, která umožní např. manipulaci, transport a skladování výrobku, aniž by došlo k jeho funkčnímu či provoznímu zatížení. Z rovnice (3.7) vychází podmínka:

$$q \frac{k_0}{b} = \frac{k_0}{b} [1 - \exp(-bt_q)] \quad (5.1.3)$$

kterou lze upravit do tvaru:

$$t_q = -\tau \ln(1 - q) \quad (5.1.4)$$

Např. pro 98% zesíťování ( $q = 0,98$ ) je třeba  $t_{98\%} = 3,91\tau \cong 4\tau$  a pro 99% zesíťování  $t_{99\%} = 5\tau$ . To je z technologického hlediska podstatný rozdíl. Odhad čísla  $q$  tedy závisí na potřebách manipulace s výrobkem. Pro názornost jsou v tab. 1 uvedeny časové konstanty  $\tau$ , přičemž jedno  $\tau$  odpovídá času  $t_{63\%}$ , kdy proces vytvrzování dosáhne 63 % svého trvání.

Pro zjištění veličin  $k_0$  a  $\tau$  postačuje změřit pouze počáteční průběh křivek, nicméně je třeba podotknout, že čím kratší je interval měření, tím větší je nejistota odhadu veličin  $k_0$  a  $\tau$ , a tudíž i času  $t_q$ .

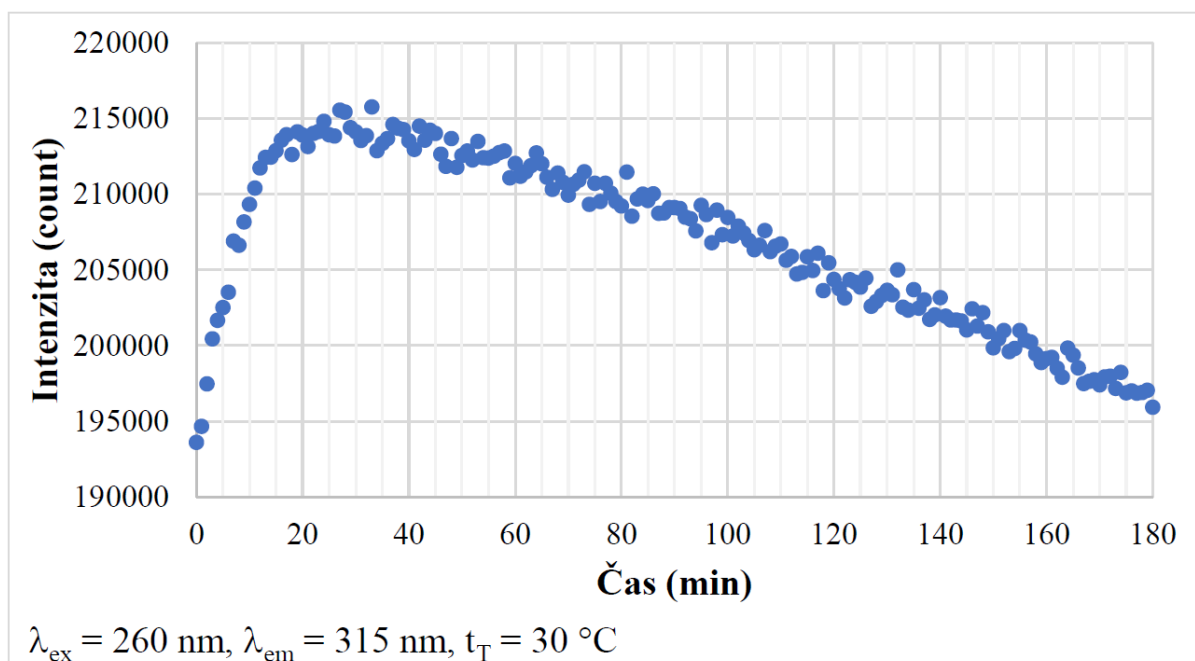


Tab. 1. Doba vytvrzení pryskyřice EPOXY 1200 na 63 % při různých teplotách.

$t_T$ (°C)	9	30	40	50	70	80
$\tau$ (h)	12,8	10,3	9,9	7,3	6,8	6,3

## 5.2 Vysvětlení navýšení toku fotoluminiscenčního záření na začátku vytvrzovací reakce pryskyřice SLIP-LG 100

V předcházející podkapitole byla ukázána možnost aplikace luminiscenční spektroskopie pro zjišťování některých technologických parametrů vytvrzování epoxidových pryskyřic. V případě, že bude použit epoxidový systém s vyšším objemovým zlomkem tvrdidla, uvedené postupy nelze použít z důvodu počátečního navýšení toku fotoluminiscenčního záření (viz obr. 6). Protože vysvětlení tohoto jevu nebylo v literatuře nalezeno, zabývá se tato podkapitola jeho možným vysvětlením a případnou eliminací pro stanovení požadovaných kinetických parametrů, které jsou nutné pro řízení procesu.



Obr. 6. Závislost zářivého toku směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro emisní vlnovou délku 315 nm.

Navýšení toku fotoluminiscenčního záření v samém počátku vytvrzovací reakce, po zamíchání vytvrzovacího činidla do epoxidové směsi, již bylo dokumentováno v několika článcích [11,34,41], které se zabývají studiem luminiscenčního chování epoxidových pryskyřic. Toto počáteční zvýšení signálu trvá, ve srovnání s dobou úplného vytvrzení, pouze krátkou dobu. V případech, kdy vytvrzovací reakce probíhá rychle, to je při zvýšené teplotě nad 50 °C nebo pokud je použit vytvrzovací systém s objemově malým množstvím tvrdidla

(do 10 %), je tento děj natolik rychlý, že se při sledování celé kinetiky vytvrzovací reakce neprojeví a nemá významný vliv na zjišťování kinetických parametrů sledované reakce.

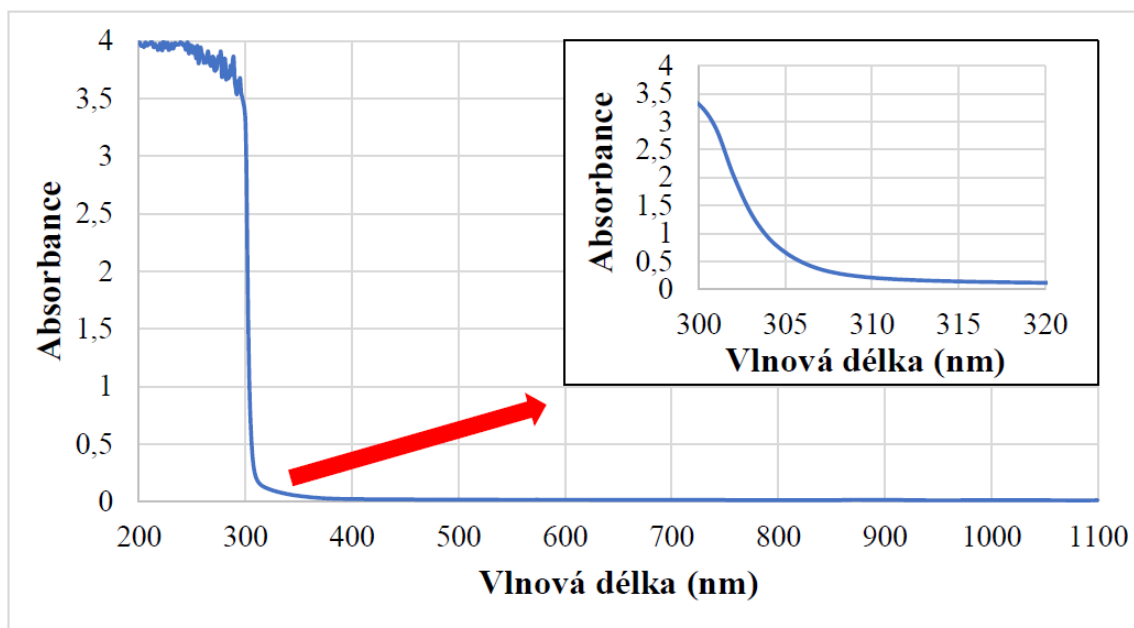
U pryskyřice EPOXY 1200 se tento jev neobjevuje, a lze tak přímo určit vybrané technologické parametry. To vše pouze z dat získaných v počáteční fázi vytvrzovací reakce. U transparentní epoxidové pryskyřice SLIP-LG 100, která má poněkud jiný vytvrzovací systém, se již navýšení luminiscence objevuje v takové míře, že použití stejných postupů jako u pryskyřice EPOXY 1200 není možné.

Při smíchání epoxidové pryskyřice s vytvrzovacím činidlem začne okamžitě chemická reakce, která způsobuje otevírání oxiranových kruhů. To znamená, že klesá počet luminiscenčních center a snižuje se tak fotoluminiscence studovaného vzorku materiálu. Otázkou tedy je, co vede naopak k jejímu zvýšení, které je, jak lze vidět na obr. 6, experimentálně zřejmé a skutečné.

Nabízí se několik možných vysvětlení, například buzení luminiscence přenosem excitační energie z molekul vytvrzovacího činidla na epoxidové molekuly, a tedy procesem chemiluminiscence, která by se přičítala k fyzikálnímu buzení pomocí fotoluminiscence. Pokud by takový jev probíhal, pak by ale působil po větší část procesu vytvrzování a vedl k posunu celé závislosti detekovaného luminiscenčního toku záření nebo alespoň její významné části. Z měření ale plyne, že proces navýšení detekovaného toku luminiscenčního záření se objevuje pouze v počátku procesu a poměrně rychle končí. Navýšení toku záření se objevuje i u jiných typů pryskyřic a chemických reakcí s tím spojených např. u polyesterových [52]. Proto byla tato hypotéza zamítnuta. Navíc je známo, že chemiluminiscence je výrazně spojena s oxidačními reakcemi [1,2], které zde neprobíhají.

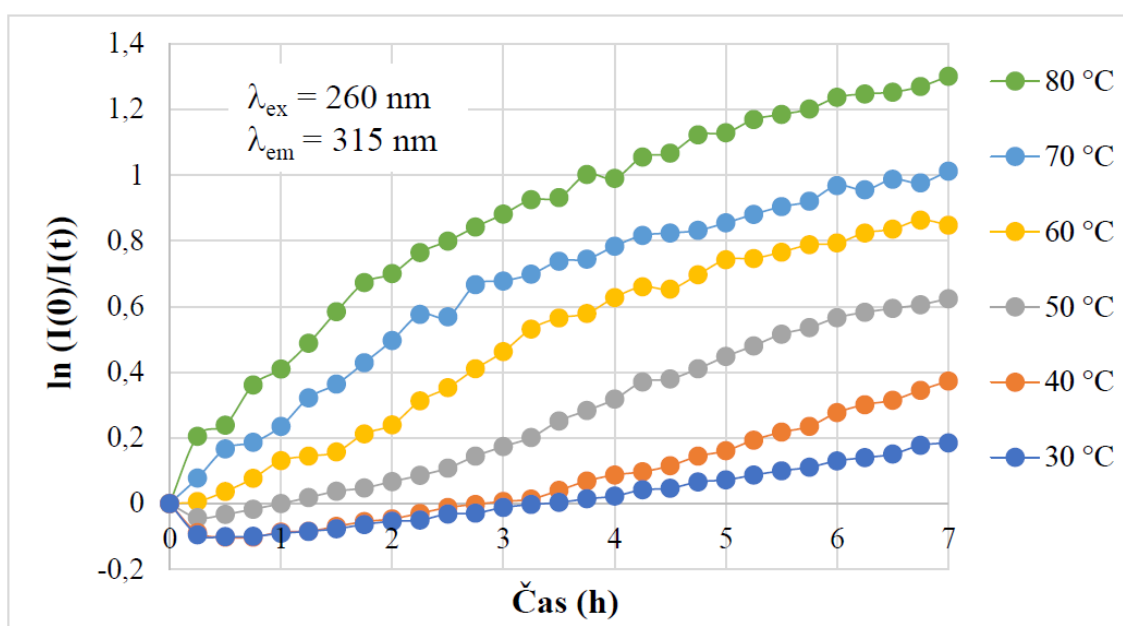
Fotoluminiscence materiálu musí klesat, jelikož klesá počet luminiskujících oxiranových kruhů, protože se otevírají, a tedy zanikají, díky chemické reakci. Nicméně, je měřen vyšší tok záření, tedy detekován větší tok zářivé energie vycházející z materiálu do detekčního systému, neboť se z materiálu dostává ven větší počet fotonů. Jinými slovy, klesá koeficient reflektance na rozhraní materiál-vzduch, a proto je detekován větší počet fotonů. Protože má vytvrzovací činidlo nižší index lomu než epoxidová pryskyřice, dojde po jeho přidání a zamíchání k poklesu indexu lomu. Difuzí molekul tvrdidla k povrchu směsi se změní reflektance rozhraní materiál-vzduch a více fotonů zkoumaný materiál opustí.

V okolí emisního maxima oxiranového kruhu  $\lambda_{em} = 303$  nm [40] je fotoluminiscence této molekulární skupiny dominantní. V této oblasti spektra, nicméně, dochází k výrazné absorpci záření, jak lze vidět na obr. 7. Proto byla pro detekci zvolena vlnová délka 315 nm, která je dostatečně daleko od absorpční hrany studované epoxidové pryskyřice.

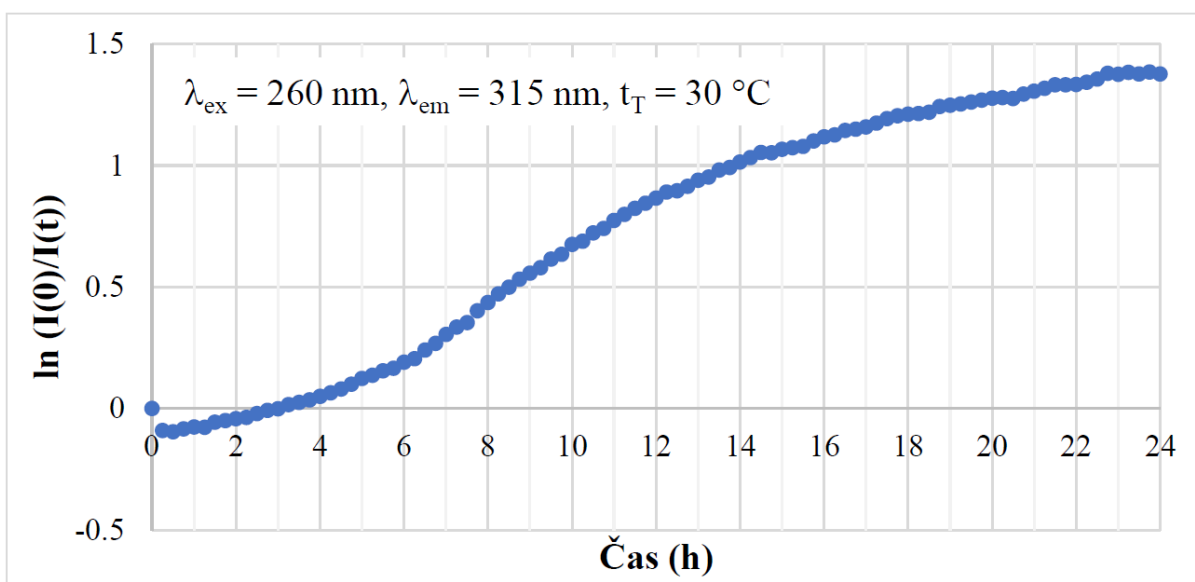


Obr. 7. Závislost absorpance epoxidové pryskyřice SLIP-LG 100 na vlnové délce.

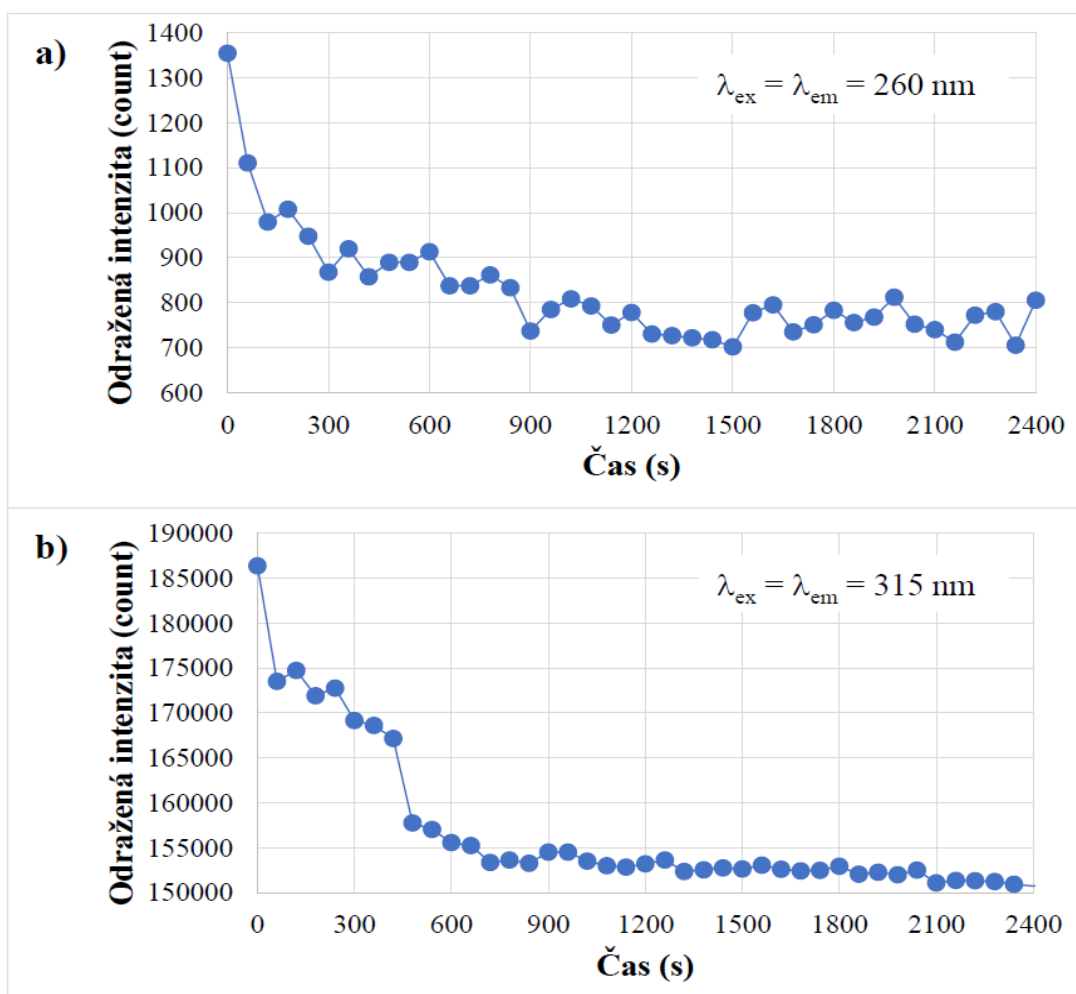
Standardní metody normování vyžadují znalost hodnoty sledované veličiny po skončení celé reakce, což může být teoreticky nekonečno, ale prakticky velmi dlouhá doba. Jelikož cílem je predikce kinetiky vytvrzování na základě měření v počátku probíhající reakce, je fotoluminiscenční signál normován k počáteční hodnotě v čase nula. Je také praktické zobrazovat tuto veličinu v logaritmech, jak plyne z matematického modelu uvedeného v kapitole 3 a podkapitole 5.1. Výsledky měření pro různé teploty izotermálního síťování jsou uvedeny na obr. 8. Na obr. 9 je pak znázorněn průběh fotoluminiscenčního signálu při vytvrzování po dobu 24 hodin při teplotě 30 °C.



Obr. 8. Závislosti logaritmu normovaného zářivého toku ( $\lambda_{em} = 315 \text{ nm}$ ) směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro různé teploty vytvrzování.



Obr. 9. Průběh logaritmu normovaného zářivého toku ( $\lambda_{em} = 315 \text{ nm}$ ) směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro teplotu  $30 \text{ °C}$ .



Obr. 10. a) Závislost odraženého toku záření směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro  $\lambda_{ex} = 260 \text{ nm}$ . b) Závislost odraženého toku záření směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro  $\lambda_{em} = 315 \text{ nm}$ .

Na obr. 8 lze vidět navýšení luminiscenčního toku po zamíchání a jeho rychlé vymizení pro teploty nad 50 °C. Lze předpokládat, že toto navýšení je způsobeno změnou reflektance rozhraní materiál-vzduch. Pokud tomu tak je, tak by měla poklesnout i reflektance v opačném směru (to znamená reflektance ze vzduchu do materiálu). Na obr. 10 je naměřena závislost reflektance na čase pro zvolenou excitační vlnovou délku  $\lambda_{\text{ex}} = 260$  nm a pro zvolenou emisní vlnovou délku  $\lambda_{\text{em}} = 315$  nm. Z obou grafů plyne pokles reflektance v počátku procesu vytvrzování, a tedy pokles indexu lomu.

Změna indexu lomu epoxidových pryskyřic během síťovací reakce je studována za účelem zjištění stupně vytvrzení např. v [16,53,54]. Ve všech článcích je konstatováno, že v průběhu vytvrzování index lomu roste, což umožňuje pro zjišťování stavu probíhající reakce využít optické metody. Index lomu výrazně závisí na teplotě a na použité vlnové délce, což je nutno zohlednit při aplikacích. Tato problematika byla výborně popsána a aplikována v článku [16], kde je ukázán zřetelný pokles indexu lomu v počátečních fázích reakce.

Pro reflektanci pro kolmý dopad a nepolarizované světlo lze z Fresnelových vzorců [55] psát:

$$R = \left| \frac{n_{\text{materiál}} - n_{\text{vzduch}}}{n_{\text{materiál}} + n_{\text{vzduch}}} \right|^2 \quad (5.2.1)$$

kde  $n_{\text{vzduch}}$  je index lomu vzduchu a  $n_{\text{materiál}}$  je index lomu materiálu, v tomto případě pryskyřice.

Pro výpočet indexu lomu směsi dvou látek lze obvykle použít směšovací pravidlo [56], a to:

$$n_{\text{materiál}} = \phi_1 n_1 + \phi_2 n_2 \quad (5.2.2)$$

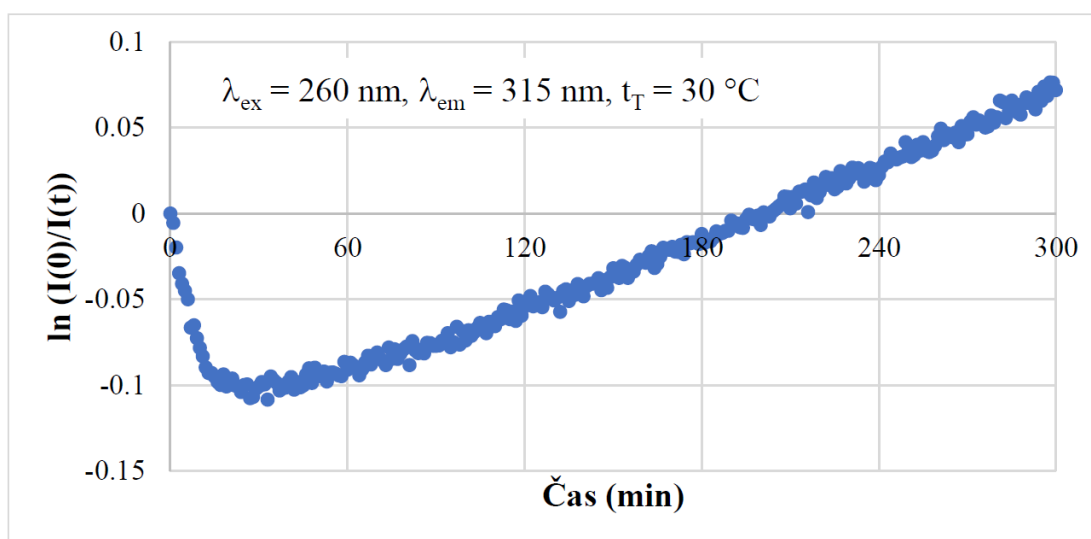
kde  $n_1, n_2$  jsou indexy lomu a  $\phi_1, \phi_2$  jsou objemové zlomky obou smíchaných látek.

Objemové zlomky  $\phi_1$  a  $\phi_2$  jsou specifikovány výrobcem na základě počtu reakčních chemických skupin na molekulách. Pro pryskyřici SLIP-LG 100 a tvrdidlo S-HG 130 je výrobcem doporučen objemový poměr 100:38. Je nutno zjistit odpovídající indexy lomu pryskyřice a tvrdidla pro použitou vlnovou délku, tedy pro  $\lambda_{\text{em}} = 315$  nm.

Pomocí elipsometru byly změřeny indexy lomu  $n_1 = 1,692 \pm 0,001$  pro pryskyřici a  $n_2 = 1,506 \pm 0,001$  pro tvrdidlo. Odtud lze pomocí rovnice (6.2.2) vypočítat, že pro směs pryskyřice ( $n_1 = 1,692$ ) o objemovém zlomku  $\phi_1 = 0,72$  a tvrdidla ( $n_2 = 1,506$ ) o objemovém zlomku  $\phi_2 = 0,28$  je  $n_{\text{materiál}} = 0,72 \times 1,692 + 0,28 \times 1,506 = 1,64$ . Všechny uvedené indexy lomu platí pro vlnovou délku  $\lambda_{\text{em}} = 315$  nm. Po dosazení do rovnice (5.2.1), reflektance poklesne z  $R_{\text{pryskyřice}} = 0,066$  pro čistou pryskyřici na hodnotu  $R_{\text{směs}} = 0,059$  pro směs pryskyřice a tvrdidla. To je změna přibližně 11,1 %, což odpovídá nárůstu signálu

luminiscence po zamíchání směsi. Podle obr. 6 je poměr  $I(30 \text{ min})/I(0) = 214130/193600 = 1,106$ , tedy nárůst o 10,6 %, což dobře koresponduje se změnou reflektance na rozhraní materiál-vzduch, která byla zjištěna výpočtem z naměřených indexů lomu.

Lze tedy říci, že počáteční navýšení toku fotoluminiscenčního záření je fyzikální proces a nemá s probíhající chemickou reakcí mnoho společného. Tento proces, nicméně, brání ve zjišťování kinetických parametrů chemické reakce vytvrzování a následné predikce doby trvání procesu. Otázkou tedy je, kdy lze provádět měření za účelem zjišťování právě těchto veličin tak, aby nebyly ovlivňovány tímto počátečním jevem. Lze vyjít z fenomenologického popisu počáteční křivky podle závislosti na obr. 11.



Obr. 11. Závislost logaritmu normovaného zářivého toku ( $\lambda_{em} = 315 \text{ nm}$ ) směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro teplotu 30 °C.

Z obr. 11 je zřejmé, že celý proces lze popsat dvěma dílčími procesy vyjádřenými jako:

$$dI = -k_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) I dt + k_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) I dt \quad (5.2.3)$$

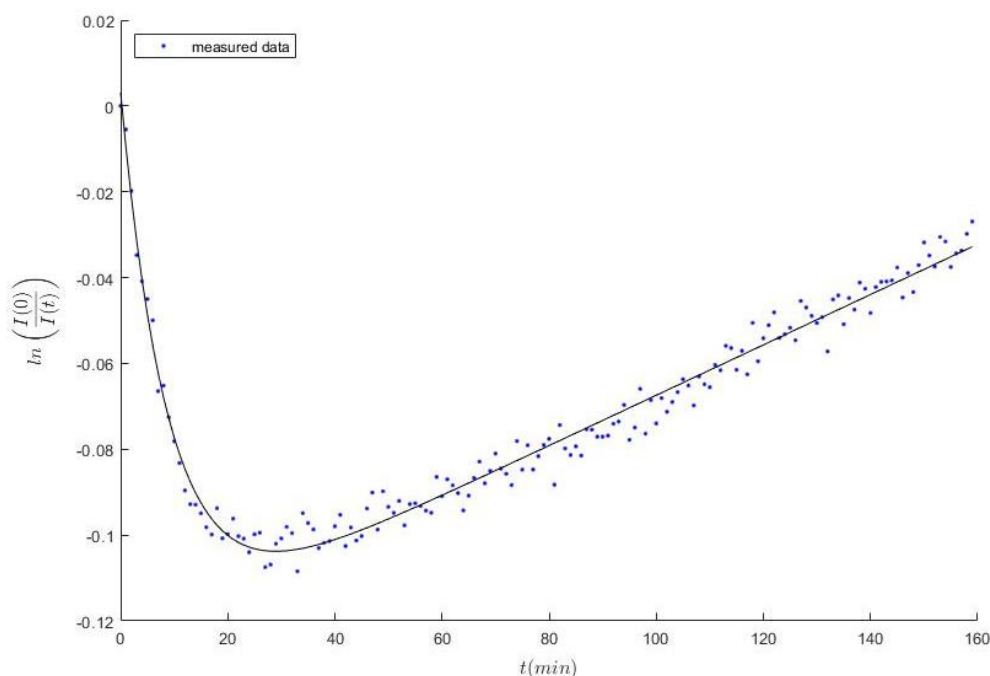
kde  $k_0$  je rychlostní konstanta procesu vytvrzování, a tedy snižování počtu oxiranových kruhů, a  $\tau_0$  je časová konstanta tohoto procesu. Tento člen rovnice (5.2.3) popisuje pokles luminiscenčního toku záření. Druhý člen rovnice (5.2.3) popisuje zvyšování luminiscenčního toku, který souvisí s poklesem reflektance na rozhraní materiál-vzduch, a  $k_1$  a  $\tau_1$  jsou konstanty odpovídající tomuto procesu.

Z rovnice (5.2.3) lze po integraci (separace proměnných) a úpravě získat tvar:

$$\ln\left(\frac{I(0)}{I(t)}\right) = k_0 \tau_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right)\right] - k_1 \tau_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\right] \quad (5.2.4)$$

přičemž z experimentu plyne, že  $\tau_1 \ll \tau_0$ . Jak lze vidět na obr. 9,  $\tau_0$  se pohybuje v řádech tisíců až deseti tisíců sekund. Oproti tomu,  $\tau_1$  se pohybuje v desítkách až stovkách sekund (viz obr. 11).

Z výše uvedených rovnic lze matematickými úpravami získat vzorce pro výpočet významných časových intervalů. Čas dosažení minima lze vyjádřit jako  $t_{\min} = \frac{\ln(k_1/k_0)}{1/\tau_1 - 1/\tau_0}$ , zatímco čas pro průchod nulou lze popsat jako  $t_0 \cong \tau_1 k_1/k_0$ . Tyto vzorce jsou užitečné spíše pro rychlou orientaci, jelikož současná výpočetní technika umožňuje velmi rychle zjistit odhad požadovaných veličin numericky proložením naměřenými daty, jak lze vidět na obr. 12, kde jsou data naměřená pro teplotu 30 °C proložena navrženým matematickým modelem v softwaru MATLAB.



Obr. 12. Proložení dat naměřených pro teplotu 30 °C navrženým matematickým modelem v programu MATLAB.

Po zpracování časové řady toku luminiscenčního záření je získán odhad časové konstanty procesu změny indexu lomu (reflektance) po zamíchání směsi, a to  $\tau_1 = (17 \pm 2)$  min. Zpracováním naměřených dat z obr. 8 v softwaru MATLAB byly získány odhady časové konstanty  $\tau_1$  pro další teploty vytvrzování (viz tab. 2).

Tab. 2. Hodnoty časové konstanty procesu navýšení toku fotoluminiscenčního záření v závislosti na teplotě.

$t_T$ (°C)	30	40	50	60	70	80
$\tau_1$ (min)	$17 \pm 2$	$15 \pm 2$	$7 \pm 2$	$4 \pm 2$	–	–

Relativní nejistota provedených měření se pohybuje v intervalu (2–10) %. Při přiblížení na tuto vzdálenost od předpokládané hodnoty v nekonečnu (velmi dlouhý časový interval), není nadále možné určit stav probíhajícího procesu a jeho změny. Z jednoduchého vzorce  $[1 - \exp(-t/\tau_1)]$  lze odhadnout, že odchylka je 14 % pro  $t = 2\tau_1$ , 5 % pro  $3\tau_1$  a 2 % pro  $4\tau_1$ , kde  $\tau_1$  je časová konstanta studovaného procesu. Ve studovaném případě lze tedy provést odhad ukončení procesu navýšení luminiscenčního toku při teplotě 30 °C na dobu cca  $4 \times 17 \text{ min} = 68 \text{ min}$  (4 080 s). Po této době lze studovat probíhající reakci užitím luminiscenční spektroskopie již pouze z pohledu probíhající chemické reakce síťování bez rušivých vlivů fyzikálního procesu změny indexu lomu na rozhraní materiál-vzduch.

Jev navýšení toku luminiscenčního záření na počátku vytvrzovací reakce je možné shrnout následovně:

1. Navýšení luminiscenčního signálu v úvodu vytvrzovací reakce epoxidových pryskyřic je způsobeno změnou indexu lomu materiálu přimícháním vytvrzovacího činidla o menším indexu lomu, než má epoxidová pryskyřice. Pokles indexu lomu na rozhraní materiál-vzduch vede ke snížení reflektance rozhraní, a tedy ke zvýšení toku luminiscenčního záření, které vystupuje z materiálu.
2. Změna reflektance rozhraní je podstatně rychlejší proces než vlastní síťovací reakce při vytvrzování pryskyřice a relativně rychle vymizí.
3. Při vytvrzování za vyšších teplot tento fyzikální děj proběhne velmi rychle a při pozorování kinetiky síťovací reakce a jejích kinetických charakteristik jej lze zanedbat.
4. V případě použití epoxidového systému s malým objemovým zlomkem vytvrzovacího činidla je změna indexu lomu zanedbatelně malá a jev je v rámci nejistot měření zanedbatelný.
5. Pokud je určena časová konstanta navýšení toku luminiscenčního signálu pro danou teplotu, je třeba počkat alespoň čtyřnásobek této doby, než se ve změně toku luminiscenčního záření začne projevovat jenom vlastní chemický proces vytvrzování, který je obvykle předmětem zájmu.

## 6. PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI

Znalost kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic je pro získání termosetu požadovaných vlastností podstatná. Kinetikou vytvrzování se zabývá množství prací, přičemž nejčastěji používanou metodou pro určení kinetických parametrů je DSC. Tato metoda je kontaktní a požaduje odebrání vzorku materiálu, není tudíž vhodná pro využití in-situ. Jednou z vhodných bezkontaktních alternativ se jeví být metoda luminiscenční spektroskopie, která je rychlá a natolik citlivá, že i při malé změně ve složení látky umožňuje pozorovat rozdíly ve spektru. Protože nevyžaduje speciální přípravu vzorků, je vhodná pro měření in-situ.



Luminiscenční spektroskopie byla pro popis kinetiky vytvrzování použita v několika článcích, např. [11,40]. Použitý model, nicméně, vyžaduje znalost intenzity po ukončení celého vytvrzovacího procesu, což je z hlediska predikce doby vytvrzení, případně automatického řízení procesu, nevhodné. Model předložený v této práci, naproti tomu, umožňuje již z počátečních měření odhadnout dobu úplného vytvrzení, aktivační energii odpovídající otevírání oxiranových kruhů a teplotu, při které je možné směs pryskyřice uchovávat, aby se proces vytvrzování zastavil, což je z hlediska praxe důležité pro skladování prepregů.

Přínosem práce pro vědu je tedy prokázání využitelnosti steady-state (ustálené) luminiscenční spektroskopie pro analýzu a popis kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic. Dalším přínosem je navržený matematický model kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic. Při rešerši literatury v databázi Web of Science bylo nalezeno jen velmi málo modelů vytvořených na základě dat z luminiscenčních měření. Nalezené modely navíc vyžadují znalost intenzity luminiscence po ukončení celé reakce a neumožňují tak predikci na základě měření provedených v počátku reakce.

Při měření druhé pryskyřice se objevil jev navýšení luminiscenčního toku v počátku síťovací reakce, který znemožňuje určit kinetické parametry podle navrženého matematického modelu. Ačkoli byl tento jev popsán v několika článcích, pokud je autorce známo, nebyl dosud vysvětlen. Z provedených měření vyplynulo, že zmíněný jev je způsoben poklesem indexu lomu, a tudíž poklesem reflektance na rozhraní materiál-vzduch. Byla určena časová konstanta procesu navýšení luminiscenčního toku, po jejímž čtyřnásobku uvedený proces končí a probíhající reakci již lze dále studovat z pohledu chemického síťování pomocí luminiscenční spektroskopie.

Vytvořený matematický model je také přínosem pro praxi. Vzhledem k rostoucímu využití epoxidových pryskyřic a epoxidových kompozitů napříč průmyslovými odvětvími si praxe žádá účinný nástroj pro monitorování procesu vytvrzování, neboť nesprávné vytvrzení může být příčinou vad výsledného materiálu. Luminiscenční spektroskopie se jeví jako vhodná metoda pro kontinuální měření během celé výroby. Matematický model kinetiky vytvrzování navíc umožní stanovit horní hranici skladovací teploty prepregu, a také odhadnout dobu vytvrzení již na začátku procesu. Předpokládá se mimo jiné přínos pro Průmysl 4.0, kde může matematický model kinetiky vytvrzování posloužit jako základ pro vytvoření algoritmu pro automatické zpracování dat v případě plně robotických pracovišť.

## ZÁVĚR

Disertační práce je zaměřena na využití luminiscenční spektroskopie pro studium kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic. Epoxidové pryskyřice byly zvoleny s ohledem na jejich široké využití v mnoha oblastech, kde se využívají samostatně nebo ve formě kompozitů. Pro výrobu materiálu požadovaných vlastností a jeho reprodukovatelnost je podstatná znalost kinetiky vytvrzování epoxidové pryskyřice. Z provedené rešerše vyplynulo, že nejčastěji používanou metodou pro určení kinetických parametrů je diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Tato metoda je, nicméně, kontaktní a vyžaduje odebrání vzorku materiálu. Proto není vhodná pro měření in-situ, a tedy pro aplikaci v rámci průmyslové výroby. Z možných bezkontaktních alternativ byla zvolena metoda steady-state (ustálené) luminiscenční spektroskopie, která je rychlá, velmi citlivá a umožňuje provádět měření in-situ, protože nevyžaduje speciální přípravu vzorků. Luminiscenční spektroskopie již byla pro studium kinetiky vytvrzování využita, nicméně model použitý v těchto pracích vyžaduje znalost intenzity luminiscence po ukončení vytvrzovacího procesu. Tento přístup je z hlediska predikce doby vytvrzení a případného automatického řízení nevhodný. Proto byl v této práci navržen matematický model kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic, který umožňuje již z počátečních měření odhadnout aktivační energii odpovídající otevírání oxiranových kruhů, dobu úplného vytvrzení a teplotu, při které lze směs pryskyřice uchovávat, aby se proces síťování zastavil.

Tento matematický model nelze přímo aplikovat na epoxidové systémy s vyšším objemovým zlomkem tvrdidla. Při měření bylo zjištěno, že u těchto systémů dochází k navýšení toku fotoluminiscenčního záření, které znemožňuje určit kinetické parametry podle navrženého modelu. Ačkoli byl tento jev v literatuře popsán, nebyla vysvětlena jeho příčina. Po změření reflektance na rozhraní materiál-vzduch pro vybranou excitační a emisní oblast spektra, bylo zjištěno, že navýšení toku záření je pravděpodobně způsobeno snížením indexu lomu studovaného materiálu po zamíchání. Tento předpoklad byl potvrzen změřením indexu lomu obou složek směsi elipsometrickou metodou a následným výpočtem změny reflektance. Vypočtená hodnota byla porovnána s provedeným pozorováním s velmi dobrou shodou. Aby bylo možné jev navýšení toku fotoluminiscenčního záření eliminovat, a tedy určit vybrané kinetické parametry podle navrženého matematického modelu, byla určena časová konstanta procesu navýšení fotoluminiscenčního toku. Po čtyřnásobku této konstanty proces navýšení končí a projevuje se již jen vlastní chemický proces vytvrzování, který je předmětem zájmu. Vytvořený matematický model je tak nejen přínosem pro rozšíření vědeckého poznání v oblasti kinetiky vytvrzování epoxidových pryskyřic, ale také pro průmyslovou výrobu, neboť může posloužit jako základ pro vytvoření algoritmu pro automatické řízení procesu v Průmyslu 4.0.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LAKOWICZ, Joseph R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3rd ed. New York: Springer, 2006. ISBN 978-0387-31278-1.
- [2] PELANT, Ivan a Jan VALENTA. *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*. New York: Oxford University Press, 2012. ISBN 978-0-19-958833-6.
- [3] VALEUR, Bernard. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. ISBN 978-3-527-29919-5.
- [4] GEDDES, Chris D., ed. *Reviews in Fluorescence 2016*. Cham: Springer, 2017. ISBN 978-3-319-48259-0.
- [5] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [6] GALLOT-LAVALLÉE, O., G. TEYSSEDE, C. LAURENT a S. ROWE. Identification of photoluminescence features of an epoxy resin based on components features and curing effects. *Polymer* [online]. 2005, **46**(8), 2722-2731 [cit. 2019-09-20]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2005.02.003
- [7] LANGE, Jakob, Roman EKELÖF a Graeme A. GEORGE. Charge-recombination luminescence as a monitor of network formation during cure of epoxy resins. *Polymer* [online]. 1999, **40**(1), 149-155 [cit. 2019-09-20]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(98)00212-2
- [8] LYON, R. E., K. E. CHIKE a S. M. ANGEL. In situ cure monitoring of epoxy resins using fiber-optic Raman spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1994, **53**(13), 1805-1812 [cit. 2019-09-20]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1994.070531310
- [9] SEWELL, G.J., N.C. BILLINGHAM, K.A. KOZIELSKI a G.A. GEORGE. Charge recombination luminescence from epoxy resins Part. 1. Correlation of luminescence with cure. *Polymer* [online]. 2000, **41**(6), 2113-2120 [cit. 2019-09-20]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(99)00381-X
- [10] LASCANO, Diego, Luis QUILES-CARRILLO, Rafael BALART, Teodomiro BORONAT a Nestor MONTANES. Kinetic Analysis of the Curing of a Partially Biobased Epoxy Resin Using Dynamic Differential Scanning Calorimetry. *Polymers* [online]. 2019, **11**(3) [cit. 2020-01-03]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym11030391
- [11] CIVIDANES, L. S., D. D. BRUNELLI, E. F. ANTUNES, E. J. CORAT, K. K. SAKANE a G. P. THIM. Cure study of epoxy resin reinforced with multiwalled carbon nanotubes by Raman and luminescence spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2013, **127**(1), 544-553 [cit. 2019-09-20]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.37815

- [12] CIVIDANES, Luciana S., Evelyn A.N. SIMONETTI, Marina B. MORAES, Flaviano W. FERNANDES a Gilmar P. THIM. Influence of carbon nanotubes on epoxy resin cure reaction using different techniques: A comprehensive review. *Polymer Engineering & Science* [online]. 2014, **54**(11), 2461-2469 [cit. 2019-09-20]. ISSN 00323888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.23775
- [13] GUO, Weiwei, Amin ZHANG, Xin ZHANG, Chusen HUANG, Dapeng YANG a Nengqin JIA. Multiwalled carbon nanotubes/gold nanocomposites-based electrochemiluminescent sensor for sensitive determination of bisphenol A. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2016, **408**(25), 7173-7180 [cit. 2021-01-23]. ISSN 1618-2642. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-016-9746-y
- [14] ERONEN, Anni, Aapo HARJU, Jarkko MUTANEN, Hanna LAJUNEN, Mika SUVANTO, Tuula PAKKANEN a Markku KUITTINEN. Micropatterned luminescent optical epoxies. *Optics Express* [online]. 2015, **23**(26) [cit. 2019-09-20]. ISSN 1094-4087. Dostupné z: doi:10.1364/OE.23.033419
- [15] JIN, Fan-Long, Xiang LI a Soo-Jin PARK. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2015, **29**, 1-11 [cit. 2021-01-23]. ISSN 1226086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2015.03.026
- [16] CHEHURA, Edmon, Stephen W JAMES, Stephen STAINES, Chris GROENENDIJK, Denis CARTIE, Stephanie PORTET, Michael HUGON a Ralph P TATAM. Production process monitoring and post-production strain measurement on a full-size carbon-fibre composite aircraft tail cone assembly using embedded optical fibre sensors. *Measurement Science and Technology* [online]. 2020, **31**(10) [cit. 2022-03-15]. ISSN 0957-0233. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6501/ab8a7b
- [17] GRISERI, V, L A DISSADO, J C FOTHERGILL, C LAURENT a G TEYSSÈDRE. Photoluminescence, recombination induced luminescence and electroluminescence in epoxy resin. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2001, **34**(16), 2534-2540 [cit. 2019-09-20]. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/34/16/320
- [18] KELLY, Anton a Carl ZWEBEN. *Comprehensive Composite Materials*. New York: Elsevier, 2000. ISBN 978-0-08-042993-9.
- [19] YOUNES, M., S. WARTEWIG, D. LELLINGER, B. STREHMEL a V. STREHMEL. The curing of epoxy resins as studied by various methods. *Polymer* [online]. 1994, **35**(24), 5269-5278 [cit. 2019-09-20]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(94)90479-0
- [20] WU, Feng, Xingping ZHOU a Xinhai YU. Reaction mechanism, cure behavior and properties of a multifunctional epoxy resin, TGDDM, with latent curing agent dicyandiamide. *RSC Advances* [online]. 2018, **8**(15),

- 8248-8258 [cit. 2019-09-20]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C7RA13233F
- [21] MA, Hailing, Xin ZHANG, Feifei JU a Sang-Bing TSAI. A Study on Curing Kinetics of Nano-Phase Modified Epoxy Resin. *Scientific Reports* [online]. 2018, **8**(1) [cit. 2021-01-23]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-018-21208-0
- [22] MCCOY, John D., Windy B. ANCIPIK, Caitlyn M. CLARKSON, Jamie M. KROPKA, Mathias C. CELINA, Nicholas H. GIRON, Lebelo HAILESILASSIE a Narjes FREDJ. Cure mechanisms of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) epoxy with diethanolamine. *Polymer* [online]. 2016, **105**, 243-254 [cit. 2020-01-03]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2016.10.028
- [23] MASHOUF ROUDSARI, Ghodsieh, Amar K. MOHANTY a Manjusri MISRA. Study of the Curing Kinetics of Epoxy Resins with Biobased Hardener and Epoxidized Soybean Oil. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2014, **2**(9), 2111-2116 [cit. 2021-01-23]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/sc500176z
- [24] CHANDRAN, M. Satheesh, M. KRISHNA, Sheshappa RAI, M. S. KRUPASHANKARA a K. SALINI. Cure Kinetics and Activation Energy Studies of Modified Bismaleimide Resins. *ISRN Polymer Science* [online]. 2012, **2012**, 1-8 [cit. 2021-01-23]. ISSN 2090-8733. Dostupné z: doi:10.5402/2012/309861
- [25] NÚÑEZ, Lisardo, F. Fraga LÓPEZ, L. Fraga GRUEIRO a J. A. Rodríguez AÑÓN. Activation energies and rate constants for an epoxy/cure agent reaction. *Journal of Thermal Analysis* [online]. 1996, **47**(3), 743-750 [cit. 2020-01-03]. ISSN 0368-4466. Dostupné z: doi:10.1007/BF01981809
- [26] BOONLERT-UTHAI, Tossapol, Chavakorn SAMTHONG a Anongnat SOMWANGTHANAROJ. Synthesis, Thermal Properties and Curing Kinetics of Hyperbranched BPA/PEG Epoxy Resin. *Polymers* [online]. 2019, **11**(10) [cit. 2019-09-20]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym11101545
- [27] LYON, Richard E. Isokinetic analysis of reaction onsets. *Thermochimica Acta* [online]. 2022, **708** [cit. 2022-09-09]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/j.tca.2021.179117
- [28] KIM, Hongkyeong a Kookheon CHAR. Dielectric Changes During the Curing of Epoxy Resin Based on the Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA) with Diamine. *Bulletin of the Korean Chemical Society* [online]. 1999, **20**(1), 1329–1334 [cit. 2019-09-09]. Dostupné z: doi:10.5012/BKCS.1999.20.11.1329
- [29] HASSAN, Mohammad K., Samuel J. TUCKER, Ahmed ABUKMAIL, Jeffrey S. WIGGINS a Kenneth A. MAURITZ. Polymer chain dynamics in epoxy based composites as investigated by broadband dielectric

- spectroscopy. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2016, **9**(2), 305-315 [cit. 2019-09-09]. ISSN 18785352. Dostupné z: doi:10.1016/j.arabjc.2015.07.016
- [30] WŁODARSKA, Magdalena, Beata MOSSETY-LESZCZAK, Grzegorz W. BAŁK, Maciej KISIEL, Maciej DŁUŻNIEWSKI a Lidia OKRASA. Epoxy matrix with triaromatic mesogenic unit in dielectric spectroscopy observation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* [online]. 2018, **194**, 102-110 [cit. 2019-09-09]. ISSN 13861425. Dostupné z: doi:10.1016/j.saa.2018.01.001
- [31] BADIA, J.D., R. TERUEL-JUANES, C. ACEBO, O. GIL-CASTELL, A. SERRA a A. RIBES-GREUS. Dielectric spectroscopy of novel thiol-ene/epoxy thermosets obtained from allyl-modified hyperbranched poly(ethyleneimine) and diglycidylether of bisphenol A. *European Polymer Journal* [online]. 2019, **113**, 98-106 [cit. 2019-09-09]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.01.001
- [32] LEFORT, Thibaut, Jannick DUCHET-RUMEAU, Sébastien LIVI, Damien BACHELLERIE a Sébastien PRUVOST. Dielectric behaviour of an epoxy network cured with a phosphonium-based ionic liquid. *Polymer* [online]. 2021, **222** [cit. 2019-09-09]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2021.123645
- [33] POISSON, N., G. LACHENAL a H. SAUTEREAU. Near- and mid-infrared spectroscopy studies of an epoxy reactive system. *Vibrational Spectroscopy* [online]. 1996, **12**(2), 237-247 [cit. 2020-01-23]. ISSN 09242031. Dostupné z: doi:10.1016/0924-2031(96)00027-6
- [34] RIGAIL-CEDENO, Andrés a Chong Sook Paik SUNG. Fluorescence and IR characterization of epoxy cured with aliphatic amines. *Polymer* [online]. 2005, **46**(22), 9378-9384 [cit. 2019-09-20]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2005.04.063
- [35] XU, Youzhi Eugene a Chong Sook Paik SUNG. UV, Luminescence, and FTIR Characterization of Cure Reaction in Bisphenol A Dicyanate Ester Resin. *Macromolecules* [online]. 2002, **35**(24), 9044-9048 [cit. 2019-09-20]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma020589h
- [36] PANDITA, Surya D., Liwei WANG, Ramani S. MAHENDRAN, Venkata R. MACHAVARAM, Muhammad S. IRFAN, Dee HARRIS a Gerard F. FERNANDO. Simultaneous DSC-FTIR spectroscopy: Comparison of cross-linking kinetics of an epoxy/amine resin system. *Thermochimica Acta* [online]. 2012, **543**, 9-17 [cit. 2019-09-20]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/j.tca.2012.04.024
- [37] MONDRAGÓN, Margarita, Miguel Angel CORTES, Eduardo ARIAS, Ciro FALCONY a Orlando ZELAYA-ANGEL. Photoluminescence of epoxy/clay nanocomposites. *Polymer Engineering & Science* [online]. 2011, **51**(9), 1808-1814 [cit. 2019-09-20]. ISSN 00323888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.21970

- [38] TOIVOLA, Ryan, Sei-Hum JANG, Donald MANNIKKO, Stefan STOLL, Alex K-Y. JEN a Brian D. FLINN. Mechanochemical changes in absorption and fluorescence of DDM-containing epoxies. *Polymer* [online]. 2018, **142**, 132-143 [cit. 2020-01-23]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2018.03.029
- [39] JOHN, N.A.St a G.A. GEORGE. Diglycidyl amine — epoxy resin networks: Kinetics and mechanisms of cure. *Progress in Polymer Science* [online]. 1994, **19**(5), 755-795 [cit. 2020-01-23]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/0079-6700(94)90032-9
- [40] SALES, R. C. M., M. F. DINIZ, R. C. L. DUTRA, G. P. THIM a D. DIBBERN-BRUNELLI. Thermal curing of glass-epoxy prepregs by luminescence spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2010, **117**(2), 664-671 [cit. 2019-09-20]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.31953
- [41] SALES, R. C. M., M. F. DINIZ, R. C. L. DUTRA, G. P. THIM a D. DIBBERN-BRUNELLI. Study of curing process of glass fiber and epoxy resin composite by FT-NIR, photoacoustic spectroscopy and luminescence spectroscopy. *Journal of Materials Science* [online]. 2011, **46**(6), 1814-1823 [cit. 2019-09-20]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-010-5005-3
- [42] BORCHARDT, Hans J. a Farrington DANIELS. The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics 1. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1957, **79**(1), 41-46 [cit. 2020-01-23]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja01558a009
- [43] OZAWA, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis* [online]. 1970, **2**(3), 301-324 [cit. 2020-01-23]. ISSN 0022-5215. Dostupné z: doi:10.1007/BF01911411
- [44] ŠESTÁK, Jaroslav a Gunnar BERGGREN. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. *Thermochimica Acta* [online]. 1971, **3**(1), 1-12 [cit. 2020-01-23]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/0040-6031(71)85051-7
- [45] MIKEŠ, František, Javier GONZÁLEZ-BENITO a Juan Baselga LLIDÓ. Curing of linear and crosslinked epoxy systems: A fluorescence study with dansyl derivatives. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [online]. 2004, **42**(1), 64-78 [cit. 2020-01-23]. ISSN 08876266. Dostupné z: doi:10.1002/polb.10631
- [46] VATANPARAST, Ramin, Shuyan LI a Helge LEMMETYINEN. Fluorescence method for monitoring isothermal curing and shelf life of an epoxy-anhydride system. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2001, **82**(11), 2607-2615 [cit. 2020-01-23]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.2112

- [47] GALLOT-LAVALLÉE, O., G. TEYSSÉDRE, C. LAURENT, S. ROBIANI a S. ROWE. Curing and post-curing luminescence in an epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2006, **100**(3), 1899-1904 [cit. 2019-09-20]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.22555
- [48] SALES, Rita, Gilmar THIM a Deborah BRUNELLI. Understanding the water uptake in F-161 glass-epoxy composites using the techniques of luminescence spectroscopy and FT-NIR. *Polímeros* [online]. 2017, **27**(2), 171-182 [cit. 2020-01-23]. ISSN 1678-5169. Dostupné z: doi:10.1590/0104-1428.05516
- [49] ROPPOLO, Ignazio, Mengistie L. DEBASU, Rute A. S. FERREIRA, João ROCHA, Luís D. CARLOS a Marco SANGERMANO. Photoluminescent Epoxy/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> UV-cured Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* [online]. 2013, **298**(2), 181-189 [cit. 2021-03-23]. ISSN 14387492. Dostupné z: doi:10.1002/mame.201200020
- [50] Kittfort Praha, s.r.o. [online]. *Bezpečnostní list – EPOXY 1200, Tvrdidlo*. 2016 [cit. 2021-10-05]. Dostupné z: [https://www.kittfort.cz/wp-content/uploads/2020/08/BL\\_Epoxy-1200\\_Tvrdidlo.pdf](https://www.kittfort.cz/wp-content/uploads/2020/08/BL_Epoxy-1200_Tvrdidlo.pdf)
- [51] *Technický list – SLIP-LG 100*. GRM Systems s.r.o., 2004 [revidováno: 2012].
- [52] GRUNDEN, Bradley L. a Chong Sook Paik SUNG. Cure characterization of unsaturated polyester resin by fluorescence spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2004, **94**(6), 2446-2450 [cit. 2022-04-11]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.21189
- [53] PHILIPP, M., P. C. GERVAIS, R. SANCTUARY, U. MUELLER, J. BALLER, B. WETZEL a J. K. KRUEGER. Effect of mixing sequence on the curing of amine-hardened epoxy/ alumina nanocomposites as assessed by optical refractometry. *Express Polymer Letters* [online]. 2008, **2**(8), 546-552 [cit. 2022-03-17]. ISSN 1788618X. Dostupné z: doi:10.3144/expresspolymlett.2008.66
- [54] JACKSON DOS SANTOS, Demetrio, Julia Rocha GOUVEIA, Martine PHILIPP, Aline Cristina AUGUSTO, Nathalie Minako ITO a Jan Kristian KRÜGER. Temperature modulated optical refractometry: A novel and practical approach on curing and thermal transitions characterizations of epoxy resins. *Polymer Testing* [online]. 2019, **77** [cit. 2022-03-17]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2019.105915
- [55] HECHT, Eugene. *Optics*. Fifth edition. Boston: Pearson, 2017. ISBN 978-1-292-09693-3.
- [56] TASIC, Aleksandar Z., Bojan D. DJORDJEVIC, Dusan K. GROZDANIC a Nenad RADOJKOVIC. Use of mixing rules in



predicting refractive indexes and specific refractivities for some binary liquid mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data* [online]. 1992, **37**(3), 310-313 [cit. 2022-07-31]. ISSN 0021-9568. Dostupné z: doi:10.1021/je00007a009

## SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1. Fotoluminiscenční spektra materiálů (kovového substrátu, tvrdidla P11 a pryskyřice EPOXY 1200) naměřená při excitační vlnové délce 260 nm. .... 12
- Obr. 2. Závislost intenzity fotoluminiscence směsi pryskyřice EPOXY 1200 na čase pro různé vlnové délky při konstantní excitační vlnové délce 260 nm při teplotě 30 °C. V pravém horním rohu je znázorněno excitační spektrum pryskyřice pro emisní vlnovou délku 307 nm, která odpovídá luminiscenci oxiranových kruhů. .... 12
- Obr. 3. Závislost logaritmu poměru intenzit fotoluminiscence směsi pryskyřice EPOXY 1200 na čase pro různé teploty vytvrzování (9 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 70 °C, 80 °C). Časové závislosti jsou proloženy kvadratickým polynomem podle rovnice (3.10). .... 13
- Obr. 4. Závislost rychlostní konstanty  $k_0$  směsi pryskyřice EPOXY 1200 na termodynamické teplotě  $T$ . Červeným bodem je znázorněna odhadnutá teplota  $T = 272,5 \text{ K}$  ( $-0,7 \text{ °C}$ ), při které  $k_0 = 0$ . .... 14
- Obr. 5. Závislost logaritmu rychlostní konstanty  $\ln(k_0)$  směsi pryskyřice EPOXY 1200 na převrácené hodnotě termodynamické teploty  $1/T$ . .... 15
- Obr. 6. Závislost zářivého toku směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro emisní vlnovou délku 315 nm. .... 16
- Obr. 7. Závislost absorpance epoxidové pryskyřice SLIP-LG 100 na vlnové délce. .... 18
- Obr. 8. Závislosti logaritmu normovaného zářivého toku ( $\lambda_{em} = 315 \text{ nm}$ ) směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro různé teploty vytvrzování. .... 18
- Obr. 9. Průběh logaritmu normovaného zářivého toku ( $\lambda_{em} = 315 \text{ nm}$ ) směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro teplotu 30 °C. .... 19
- Obr. 10. a) Závislost odraženého toku záření směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro  $\lambda_{ex} = 260 \text{ nm}$ . b) Závislost odraženého toku záření směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro  $\lambda_{em} = 315 \text{ nm}$ . .... 19
- Obr. 11. Závislost logaritmu normovaného zářivého toku ( $\lambda_{em} = 315 \text{ nm}$ ) směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro teplotu 30 °C. .... 21
- Obr. 12. Proložení dat naměřených pro teplotu 30 °C navrženým matematickým modelem v programu MATLAB. .... 22

## SEZNAM TABULEK

Tab. 1.	Doba vytvrzení pryskyřice EPOXY 1200 na 63 % při různých teplotách.....	16
Tab. 2.	Hodnoty časové konstanty procesu navýšení toku fotoluminiscenčního záření v závislosti na teplotě.....	22

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

$\alpha$	Stupeň konverze
$b$	Převrácená hodnota časové konstanty procesu $\tau$
DSC	Differential scanning calorimetry (Diferenciální skenovací kalorimetrie)
$e$	Eulerovo číslo (základ přirozeného logaritmu)
$\phi$	Objemový zlomek
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy (Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací)
FT-NIR	Fourier transform near infrared spectroscopy (Blízká infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací)
$I$	Intenzita luminiscence (hustota toku fotonů)
$k_0, k(t)$	Rychlostní konstanty
$k_B$	Boltzmannova konstanta
$\lambda$	Vlnová délka, $\lambda_{\text{ex}}$ – excitační vlnová délka, $\lambda_{\text{em}}$ – emisní vlnová délka
LED	Light-emitting diode (Elektroluminiscenční dioda)
$m$	Řád autokatalytické reakce
MIR	Middle infrared (Střední infračervená)
$n$	Index lomu
$n$	Řád reakce
NIR	Near infrared (Blízká infračervená)
$q$	Stupeň konverze
$R$	Reflektance
$\tau$	Časová konstanta procesu
$t$	Čas

$t_T$	Teplota (°C)
$T$	Termodynamická teplota (K)
$t_q$	Doba vytvrzení pryskyřice na ( $q \times 100$ ) %
UV-VIS	Ultraviolet-visible (Ultrafialová-viditelná)
$w_0$	Aktivační energie
$Z$	Frekvenční faktor (sterický efekt)

## PUBLIKAČNÍ AKTIVITY AUTORKY

### Článek v impaktovaném časopisu evidovaném v databázi WoS (Q1)

KŘESÁLEK, Vojtěch a Michaela MIKULIČOVÁ. Luminescence spectroscopy as a tool for testing of cure kinetics of epoxy resins. *Polymer Testing* [online]. 2020, **86** [cit. 2020-06-30]. ISSN 0142-9418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106496

### Článek v impaktovaném časopisu evidovaném v databázi WoS (Q2) – v recenzním řízení

MIKULIČOVÁ, Michaela, Milan NAVRÁTIL a Vojtěch KŘESÁLEK. Explanation of the Increase in the Flux of Photoluminescent Radiation at the Beginning of the Curing Reaction of Epoxy Resins. *Journal of Polymer Science*. ISSN 2642-4150.

### Článek v recenzovaném časopisu evidovaném v databázi Scopus (Q4)

MIKULIČOVÁ, Michaela a Vojtěch KŘESÁLEK. Fluorescence of Edible Oils in Teaching the Course Forensic Science. *Turkish Online Journal of Educational Technology* [online]. 2017, (November), s. 16-21 [cit. 2017-12-07]. ISSN 2146-7242. Dostupné z: [http://www.tojet.net/special/2017\\_11\\_2.pdf](http://www.tojet.net/special/2017_11_2.pdf)

### Články v recenzovaných časopisech uvedených v seznamu českých recenzovaných periodik

MIKULIČOVÁ, Michaela a Vojtěch KŘESÁLEK. Vzdálená detekce výbušnin. *Jemná mechanika a optika*. 2016, **61**(10), s. 252-257. ISSN 0447-6441.

MIKULIČOVÁ, Michaela a Vojtěch KŘESÁLEK. Stanovení teploty skladování epoxidové pryskyřice pomocí luminiscenční spektroskopie. *Jemná mechanika a optika*. 2019, **64**(10), s. 267-271. ISSN 0447-6441.

MIKULIČOVÁ, Michaela a Vojtěch KŘESÁLEK. Odhad stáří otisku prstu pomocí luminiscenční spektroskopie. *Jemná mechanika a optika*. 2020, **65**(7-8), s. 199-202. ISSN 0447-6441.

### Články ve sbornících konferencí evidovaných v databázi Scopus

MIKULICOVA, Michaela, Michal GRACLA, Martin FICEK a Ales KUNCAR. Comparison of Depth of Incomplete Penetration for Different Types of Pellets for Shooting Weapon of Category D. In: *2017 International Conference on Military Technologies (ICMT)* [online]. IEEE, 2017, 2017, s. 66-69 [cit. 2017-12-07]. ISBN 978-1-5090-5666-8. Dostupné z: doi:10.1109/MILTECHS.2017.7988732

MIKULICOVA, Michaela a Vojtech KRESALEK. An Analysis of Curing of Epoxy Resin by Steady-State Fluorescence Spectroscopy and Determination of a Storage Temperature. KATALINIC, Branko, ed. *Proceedings of the 29th International DAAAM Symposium 2018* [online]. DAAAM International Vienna, 2018, 2018, s. 1135-1138 [cit. 2019-01-02]. DAAAM Proceedings. ISBN 9783902734204. Dostupné z: doi:10.2507/29th.daaam.proceedings.162

POSPISILIK, Martin, Jiri KASACEK, Michaela MIKULICOVA a Milan ADAMEK. Performance Measurement of the D-Class Audio Amplifier. KATALINIC, Branko, ed. *Proceedings of the 29th International DAAAM Symposium 2018* [online]. DAAAM International Vienna, 2018, 2018, s. 0267-0272 [cit. 2019-01-09]. DAAAM Proceedings. ISBN 9783902734204. Dostupné z: doi:10.2507/29th.daaam.proceedings.038

FICEK, Martin, Ludvik JURICEK a Michaela MIKULICOVA. Expansion Weapons and their Wounding Potential. KATALINIC, Branko, ed. *Proceedings of the 29th International DAAAM Symposium 2018* [online]. DAAAM International Vienna, 2018, 2018, s. 0786-0790 [cit. 2019-01-09]. DAAAM Proceedings. ISBN 9783902734204. Dostupné z: doi:10.2507/29th.daaam.proceedings.114

GRACLA, Michal, Michaela MIKULICOVA a Zdenek MALANIK. Detecting Differences at a Selected Shooting Weapon and Its Freely Available Copies. KATALINIC, Branko, ed. *Proceedings of the 29th International DAAAM Symposium 2018* [online]. DAAAM International Vienna, 2018, 2018, s. 1139-1143 [cit. 2021-03-23]. DAAAM Proceedings. ISBN 9783902734204. Dostupné z: doi:10.2507/29th.daaam.proceedings.163

MIKULIČOVÁ, Michaela, Vladimír VAŠEK a Vojtěch KŘESÁLEK. Fluorescence investigation of epoxy resin LG 285 and mathematical description of the curing process. *MATEC Web of Conferences* [online]. 2019, **292** [cit. 2020-01-28]. ISSN 2261-236X. Dostupné z: doi:10.1051/matecconf/201929201025

FICEK, Martin, Lukáš PAVLÍK, Rui Miguel Soares SILVA a Michaela MIKULIČOVÁ. Influence of distance to depth shot of a CO<sub>2</sub>-powered airsoft gun with lead shot ammunition and shape of the temporary and permanent cavity in ballistic gelatine. *MATEC Web of Conferences* [online]. 2019, **292** [cit. 2020-01-28]. ISSN 2261-236X. Dostupné z: doi:10.1051/mateconf/201929203010

MIKULICOVA, Michaela, Ondrej ZIMEK a Vojtech KRESALEK. Fluorescence of Selected Polymer Banknotes. KATALINIC, Branko, ed. *Proceedings of the 30th International DAAAM Symposium 2019* [online]. DAAAM International Vienna, 2019, 2019, s. 0746-0752 [cit. 2020-01-28]. DAAAM Proceedings. ISBN 9783902734228. Dostupné z: doi:10.2507/30th.daaam.proceedings.102

FICEK, Martin, Zdenek MALANIK, Michaela MIKULICOVA a Michal GRACLA. Influence of the Shooting Distance on the Depth of Penetration of the Bullet into the Replacement Material for Air Gun Weapons. KATALINIC, Branko, ed. *Proceedings of the 30th International DAAAM Symposium 2019* [online]. DAAAM International Vienna, 2019, 2019, s. 0663-0672 [cit. 2020-01-28]. DAAAM Proceedings. ISBN 9783902734228. Dostupné z: doi:10.2507/30th.daaam.proceedings.091

### **Článek ve sborníku nehodnocené konference**

MALÁNÍK, Zdeněk, Jiří SVOBODA, Martin FICEK, Michaela MIKULIČOVÁ a Michal GRACLA. Znalecké dokazování ve specializaci sebeobrana a použití zbraně. In: KNÍŽÁK, Michal, Roman MIKULEC a Albert BRADÁČ. *ExFoS 2020 Expert Forensic Science 2020: XXIX. mezinárodní vědecká konference Soudního inženýrství 29*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Ústav soudního inženýrství, 2020, s. 76-87. ISBN 978-80-214-5829-1.

### **Kapitoly v odborné knize**

GRACLA, Michal, Michaela MIKULIČOVÁ a Zdeněk MALÁNÍK. Analysis of the Wounding Potential of Selected Weapons of Category D. KATALINIC, Branko. *DAAAM International Scientific Book 2020*. Vídeň: DAAAM International Vienna, 2020, s. 245-252. ISBN 978-3-902734-27-3.

FICEK, Martin, Ludvík JURÍČEK, Zdeněk MALÁNÍK, Michal GRACLA a Michaela MIKULIČOVÁ. Determination of Wounding Potential of Guns Known from Childhood – Blowpipe and Slingshot. KATALINIC, Branko. *DAAAM International Scientific Book 2020*. Vídeň: DAAAM International Vienna, 2020, s. 227-236. ISBN 978-3-902734-27-3.

# ODBORNÝ ŽIVOTOPIS AUTORKY

## Osobní údaje

Titul, jméno a příjmení: Ing. Michaela Mikuličová

E-mail: mikulicova@utb.cz

---

## Pracovní zkušenosti

2018 – do současnosti [Akademický pracovník – Asistent](#)

Ústav elektroniky a měření

FAI UTB ve Zlíně

2016

[Laboratorní a technické práce](#)

FAI UTB ve Zlíně

---

## Vzdělání

2016 – do současnosti [Doktorské studium v oboru Inženýrská informatika](#)

FAI UTB ve Zlíně

2014–2016

[Magisterské studium v oboru Bezpečnostní technologie, systémy a management – technické zaměření](#)

FAI UTB ve Zlíně

Udělen titul Ing. – diplom s vyznamenáním

2011–2014

[Bakalářské studium v oboru Bezpečnostní technologie, systémy a management](#)

FAI UTB ve Zlíně

Udělen titul Bc. – diplom s vyznamenáním

---

## Výzkumné aktivity – spoluřešitel projektů

[RVO/CEBIA/2021/002](#) [Technické vědy pro bezpečnou společnost](#)

[IGA/FAI/2021/002](#) [Analýza odolnosti zdravotnického zařízení v případě epidemie a ozbrojeného útoku](#)

[IGA/FAI/2020/003](#) [Aplikace pokročilých technologií ke zvyšování odolnosti měkkých cílů a k ochraně zdraví osob](#)

[RVO/FAI/2019/003](#) [Využití mikroskopických a spektroskopických metod v oblasti forenzních věd](#)

[IGA/FAI/2019/003](#) [Ochrana měkkých cílů před útokem pomocí volně dostupných zbraní a improvizovaných výbušnin](#)

[RVO/CEBIA/2018/002](#) [Technické vědy pro bezpečnou společnost](#)

[IGA/FAI/2018/014](#) [Moderní trendy v oblastech střelných zbraní a výbušnin](#)

[IGA/FAI/2017/010](#) [Použití luminiscence pro vzdálenou detekci výbušných látek a studium interakce střel zbraní kategorie D s vybranými materiály](#)

---

## Znalost cizích jazyků

[Anglický jazyk](#) B2/C1

[Francouzský jazyk](#) A1

Ing. Michaela Mikuličová, Ph.D.

**Využití luminiscenční spektroskopie pro studium kinetiky  
vytvrzování epoxidových pryskyřic**

Use of Luminescence Spectroscopy to Study the Cure Kinetics of Epoxy Resins

Teze disertační práce

Vydala Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně,  
nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín.

Náklad: vyšlo elektronicky

Sazba: autor

Publikace neprošla jazykovou ani redakční úpravou.

Pořadí vydání: První

Rok vydání 2023

ISBN 978-80-7678-157-3

