



Univerzita Tomáše Bati
Fakulta aplikované informatiky

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**

Studijní program: Inženýrská informatika (P3902)

Studijní obor: Inženýrská informatika (3902V023)

Školitel: doc. RNDr. Vojtěch Křesálek, CSc.

Zlín, 2022

© Michaela Mikuličová

Publikace byla vydána v roce 2022.

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*

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.

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala především svému školiteli, doc. RNDr. Vojtěchu Křesálkovi, CSc., za veškeré rady, připomínky a čas, který mi v průběhu doktorského studia věnoval. Velmi děkuji také prof. Ing. Oldřichu Zmeškalovi, CSc., z Fakulty chemické VUT v Brně, za práci na elipsometru. Dále bych ráda poděkovala Ing. Milanu Navrátilovi, Ph.D. za pomoc se softwarem MATLAB a Ing. Michalu Graclovi za pomoc s výrobou komory pro měření luminiscence vzorků. Poděkování patří také všem kolegům, přátelům a členům rodiny, kteří mě v průběhu studia podporovali.

OBSAH

ÚVOD	7
1. LUMINISCENCE A LUMINISCENČNÍ SPEKTROSKOPIE.....	9
1.1 Dělení luminiscence	9
1.2 Jablonského diagram.....	10
1.3 Stokesův posun.....	11
1.4 Kashovo pravidlo	12
1.5 Měření fotoluminiscence.....	12
1.5.1 Spektrofluorimetr pro steady-state měření	12
2. EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE	19
2.1 Dělení pryskyřic	20
2.1.1 Epoxidy na bázi bisfenolu A.....	21
2.1.2 Epoxidy na bázi novolaků	23
2.1.3 Další aromatické glycidylethery	23
2.1.4 Glycidylethery alkoholů	23
2.1.5 Alifatické a cykloalifatické olefinoxidy	23
2.1.6 Glycidylestery	24
2.1.7 Další typy epoxidů	24
2.2 Vytvrzování epoxidových pryskyřic.....	24
2.2.1 Alifatické a cykloalifatické polyaminy.....	25
2.2.2 Aromatické polyaminy	25
2.2.3 Polyaminoaminy	25
2.2.4 Polythioly	26
2.2.5 Anhydridy polykarboxylových kyselin	26
2.2.6 Polymerační tvrdidla.....	26
2.2.7 Vytvrzování jinými pryskyřicemi.....	27
2.3 Gelace a vitrifikace	27
2.4 Kinetika vytvrzování.....	30
2.4.1 Izotermní kinetická analýza	32
2.4.2 Dynamická kinetická analýza	35
3. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	37
4. CÍLE PRÁCE	43
5. ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ.....	44

6.	TEORETICKÝ RÁMEC	45
7.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	47
7.1	Instrumentace.....	47
7.2	Materiály.....	48
8.	MĚŘENÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ.....	50
8.1	Kinetika vytvrzování epoxidové pryskyřice EPOXY 1200	50
8.2	Vysvětlení navýšení toku fotoluminiscenčního záření na začátku vytvrzovací reakce pryskyřice SLIP-LG 100.....	55
9.	PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI	66
	ZÁVĚR.....	68
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	70
	SEZNAM OBRÁZKŮ	79
	SEZNAM TABULEK	81
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	82
	PUBLIKAČNÍ AKTIVITY AUTORKY	84
	ODBORNÝ ŽIVOTOPIS AUTORKY	88

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. Instrumentace pro steady-state měření je jednoduchá a poměrně levná, proto je tento typ měření v praxi běžnější. Oproti tomu instrumentace pro time-resolved měření je konstrukčně složitější a finančně nákladnější [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.

Luminiscenční spektroskopie umožňuje analyzovat organické i anorganické látky v mnoha oblastech, jako jsou fyzika, chemie, biochemie, environmentální chemie, medicína, potravinářský průmysl nebo forenzní analýza. Výhodou luminiscenční spektroskopie oproti jiným běžně využívaným metodám je především její rychlost a vysoká citlivost, kdy i při malé změně ve složení látky lze pozorovat rozdíly ve spektru. Luminiscenční spektroskopie navíc nevyžaduje speciální přípravu vzorků, a je tudíž vhodná pro měření in-situ. Nevýhodou je, že neposkytuje informace o těch složkách látky, které nemají luminiscenční vlastnosti.

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. LUMINISCENCE A LUMINISCENČNÍ SPEKTROSKOPIE

Luminiscence je nadbytečné, nerovnovážné záření, jež látka vysílá navíc oproti rovnovážnému záření definovanému Planckovým vyzařovacím zákonem. Dodáním potřebného množství energie látce dojde k excitaci elektronů do vyšších energetických stavů, tj. dojde k absorpci elektronové excitační energie a její transformaci na luminiscenční záření. Po přerušení dodávky excitační energie luminiscence dohasíná. Dohasínání trvá obvykle řádově stovky femtosekund, nicméně může trvat až desítky hodin [1,2].

Luminiscenční spektroskopie se využívá pro analýzu organických i anorganických látek v odvětvích jako fyzika, chemie, biochemie, environmentální chemie, medicína, potravinářský průmysl a forenzní analýza. Výhodou této metody je především její rychlost a citlivost, kdy lze i při malé změně ve složení látky pozorovat rozdíly ve spektru. Nicméně je třeba brát v potaz, že luminiscenční spektroskopie neposkytuje informace o těch složkách látky, které neprojeví luminiscenční vlastnosti.

1.1 Dělení luminiscence

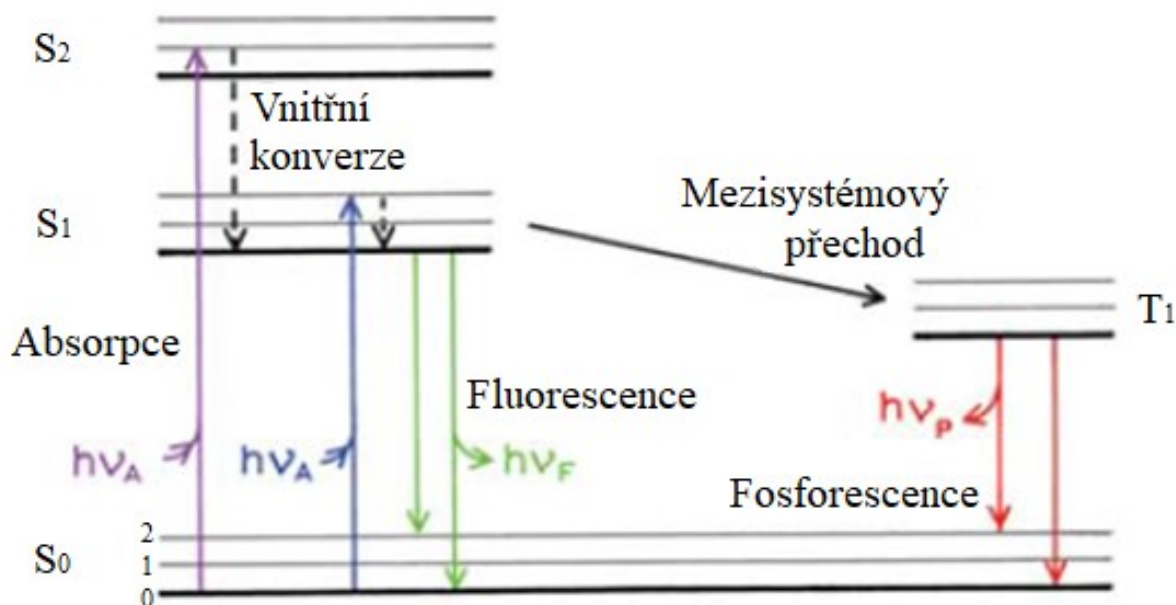
Na základě způsobu dodání excitační energie lze luminiscenci rozdělit na [3,5]:

- Fotoluminiscenci, kdy k excitaci dochází ozářením ultrafialovým (UV), viditelným (VIS) nebo infračerveným zářením (IR) a absorpcí fotonů.
- Elektroluminiscenci, která vzniká v důsledku aplikace elektrického pole a průchodu elektrického proudu látkou.
- Chemiluminiscenci, která vzniká v důsledku některých exotermních chemických reakcí, při kterých se uvolněná energie vyzáří ve formě světla.
- Bioluminiscenci, což je speciální typ chemiluminiscence doprovázející některé exotermní chemické reakce v živých organismech.
- Katodoluminiscenci vznikající v důsledku dopadu urychlených elektronů na stínítko.
- Rentgenoluminiscenci, kdy je k excitaci použito ionizující rentgenové záření.
- Radioluminiscenci, kdy je k excitaci použito ionizující záření α , β nebo γ .
- Termoluminiscenci vznikající v důsledku pozvolného zahřívání tělesa po předchozím ochlazení na nízkou teplotu a ozáření krátkovlnným elektromagnetickým zářením.

- Mechanoluminiscenci, která se obvykle projevuje jako krátký záblesk při mechanickém působení na pevnou látku.
- Sonoluminiscenci, která vzniká působením akustických nebo ultraakustických kmitů na látku.

1.2 Jablonského diagram

Fotoluminiscenci lze v závislosti na povaze excitovaného stavu dále 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 [1–4,6]. Pro popis těchto procesů, které se vyskytují mezi absorpcí a emisí záření, se běžně používá Jablonského diagram znázorněný na obr. 1.



Obr. 1. Jablonského diagram [1 – upraveno].

Singletové stavy (elektronové energetické hladiny) jsou označeny jako S_0 , S_1 a S_2 . V každém z těchto stavů může fluorofor existovat v několika vibračních energetických hladinách, které se označují 0, 1, 2, atd. Přechody mezi hladinami jsou pak znázorněny pomocí vertikálních orientovaných úseček. Energie přechodu (energie kvanta) se označuje E a lze ji vypočítat z rovnice [1,6]:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1.1)$$

kde:

- h je Planckova konstanta,
- ν je frekvence záření,
- c je rychlost světla,
- λ je vlnová délka záření.

Po absorpci záření, která trvá řádově 10^{-15} s, je fluorofor excitován na některou z vyšších vibračních hladin singletového stavu S_1 nebo S_2 . Většina molekul v kapalně fázi podléhá vnitřní konverzi, neboli velmi rychle (10^{-12} a méně sekund) přechází na nejnižší vibrační hladinu stavu S_1 . Vnitřní konverze probíhá rychleji než fluorescence trvající řádově 10^{-8} s a je tudíž dokončena ještě než dojde k emisi. To je důvodem, proč fluorescenční emise obvykle nastává z nejnižší vibrační energetické hladiny singletového stavu S_1 . Přechod z S_1 do základního singletového stavu S_0 je spinově povolený a obvykle probíhá na některou z vyšších vibračních hladin stavu S_0 . Důsledkem takovéto emise je v praxi to, že emisní spektrum je zrcadlovým obrazem absorpčního spektra přechodu $S_0 \rightarrow S_1$ (tzv. pravidlo zrcadlového obrazu) [1,4,6].

Molekuly v singletovém stavu S_1 mohou díky spinové konverzi přejít do prvního tripletového stavu T_1 . Přechod $S_1 \rightarrow T_1$ se nazývá mezisystémový přechod. Emise z T_1 do základního singletového stavu S_0 se nazývá fosforescence a v porovnání s fluorescencí ji lze zaznamenat při delších vlnových délkách. Přechod $T_1 \rightarrow S_0$ je spinově zakázaný, což v praxi znamená, že je řádově pomalejší (milisekundy až sekundy, ale i hodiny) než fluorescence [1,6].

1.3 Stokesův posun

V Jablonského diagramu na obr. 1 si lze všimnout, že energie emise je menší než energie absorpce. To je dáno tím, že fluorescence typicky nastává z nižších vibračních hladin, než do jakých byla molekula excitována. V důsledku toho lze fluorescenci pozorovat při vlnových délkách delších, než byla vlnová délka excitačního záření [1,6]. Popsaný jev se nazývá Stokesův posun a lze jej popsat pomocí nerovnice:

$$E_{em} < E_a \quad (1.2)$$

respektive, po dosazení z rovnice (1.1) a úpravě:

$$\lambda_{em} > \lambda_a \quad (1.3)$$

kde E_{em} a E_a jsou energie emise, respektive absorpce, a λ_{em} a λ_a jsou vlnové délky píku emisního, respektive absorpčního, spektra [6].

1.4 Kashovo pravidlo

Důležitou vlastností fluorescence je to, že stejné emisní spektrum lze obvykle pozorovat nezávisle na použité excitační vlnové délce. Změní se pouze intenzita výsledného záření, nicméně tvarově zůstane spektrum relativně stejné. To je dáno tím, že emise typicky nastává z nejnižší vibrační hladiny singletového stavu S_1 [1].

1.5 Měření fotoluminiscence

Luminiscenční měření lze rozdělit na dva typy, a to steady-state (ustálenou) luminiscenční spektroskopii a time-resolved (časově rozlišenou) luminiscenční spektroskopii. Steady-state luminiscenční spektroskopie je v praxi častější, což je dáno jednoduchou konstrukcí měřicí aparatury a krátkým trváním fluorescence (řádově ns). Měření se provádí tak, že vzorek je excitován kontinuálně a luminiscence je detekována pomocí vhodného detektoru, často fotonásobiče. Naproti tomu při time-resolved luminiscenční spektroskopii je vzorek excitován pulzně, přičemž délka pulzu je obvykle kratší než doba dohasínání fluorescence daného vzorku. Pro záznam time-resolved luminiscence se používá vysokorychlostní detekční systém, který umožňuje měřit pokles intenzity nebo anizotropie v nanosekundách. Měřicí aparatura pro time-resolved luminiscenční spektroskopii je tudíž konstrukčně složitá a finančně nákladná. Výhodou oproti steady-state měření je nicméně možnost získat komplexnější informace o tvaru a flexibilitě molekul [1].

1.5.1 Spektrofluorimetr pro steady-state měření

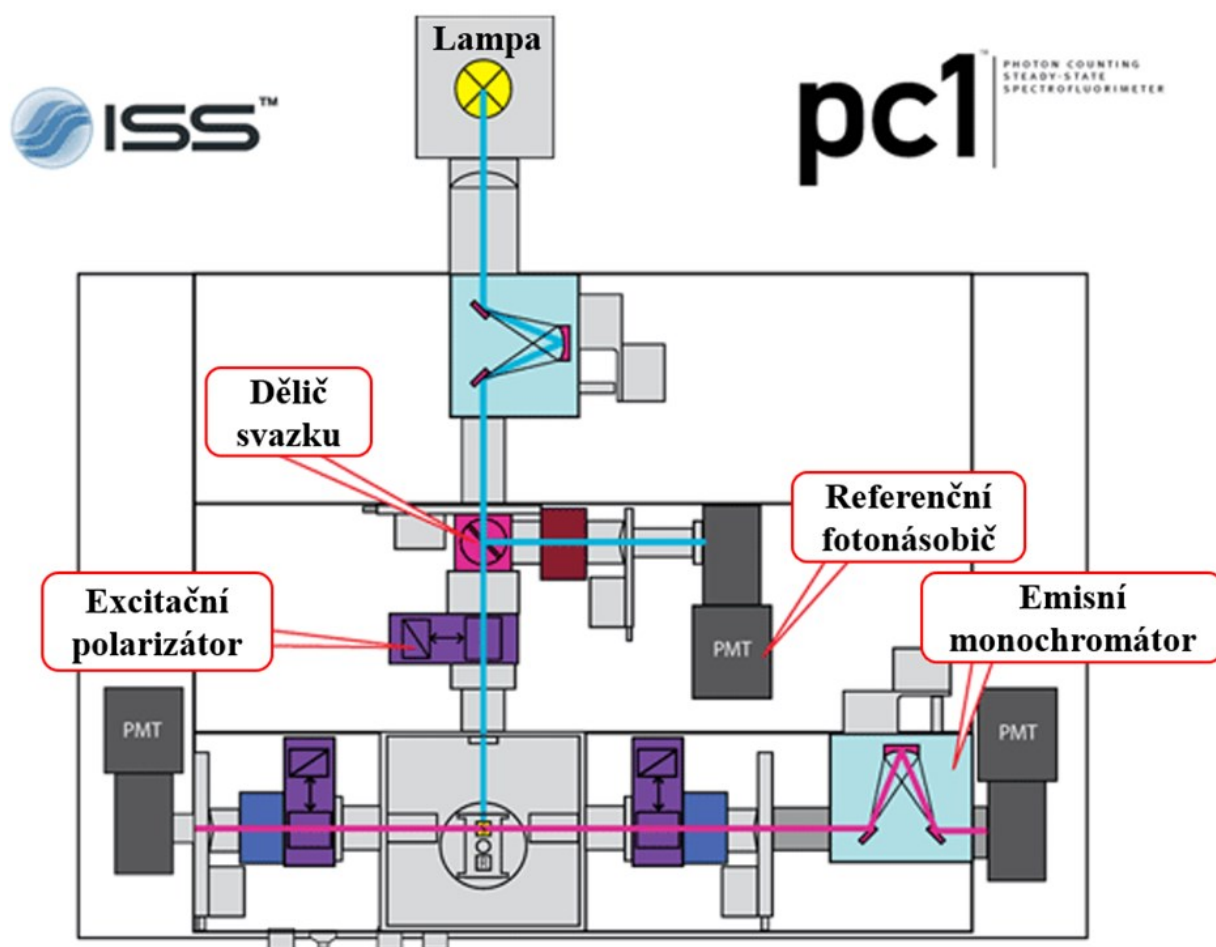
Pro měření steady-state luminiscenční spektroskopie existuje celá řada spektrofluorimetrů od různých výrobců. Běžný spektrofluorimetr umožňuje zaznamenávat jak emisní, tak excitační spektra. Emisní spektrum je závislost intenzity luminiscence na emisní vlnové délce, přičemž vzorek je excitován zářením o konstantní vlnové délce. Podobně excitační spektrum je závislost intenzity luminiscence na excitační vlnové délce pro konstantní emisní vlnovou délku. Obvykle se jako jednotka vlnové délky používají nanometry (nm), nicméně se lze, namísto vlnové délky, setkat i s použitím vlnočtu, který má jednotku reciproky centimetr (cm^{-1}) [1,3]. Intenzita luminiscence u spektrofluorimetrů,

kde je jako detektor použit fotonásobič, je obvykle uvedena v jednotkách „count“ neboli počet detekovaných fotonů za sekundu, často se lze ovšem setkat s tím, že jednotka intenzity není v grafu použita.

Běžný spektrofluorimetr má několik hlavních částí – zdroj záření, excitační monochromátor, emisní monochromátor, komoru pro umístění vzorku a detektor – které jsou popsány v následujících podkapitolách. Kromě těchto částí může spektrofluorimetr obsahovat také [1]:

- Závěrky, které slouží pro uzavření excitačního, respektive emisního, kanálu.
- Dělič svazku, který odrazí přibližně 4 % excitačního záření do referenčního fotonásobiče.
- Polarizátory, které se uplatňují při měření anizotropie a jsou obvykle vyjímatelné.

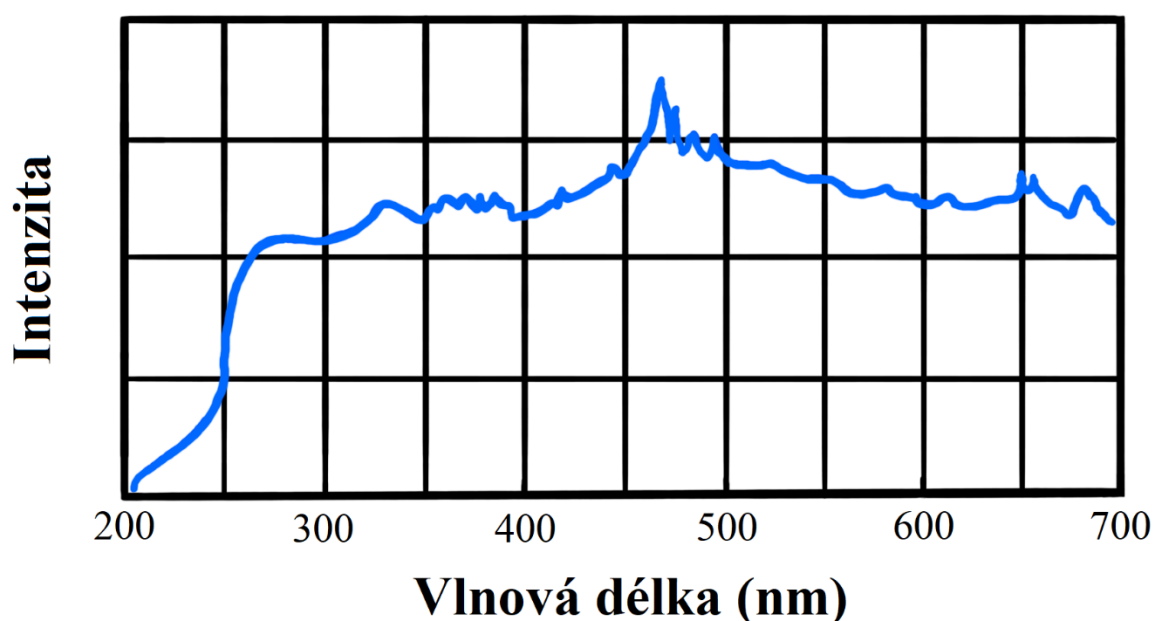
Schematický diagram steady-state spektrofluorimetru je uveden na obr. 2, kde je znázorněn spektrofluorimetr PC1 od firmy ISS použitý pro měření spekter uvedených v této práci.



Obr. 2. Schéma steady-state spektrofluorimetru PC1 [7 – upraveno].

Zdroj záření

Nejuniverzálnějším zdrojem excitačního záření je vysokotlaká xenonová lampa, která má v oblasti vlnových délek od 250 nm do 700 nm spojité spektrum (obr. 3). K emisi záření dochází v důsledku rekombinace elektronů s ionty xenonu, které vznikají při srážkách atomů xenonu s elektrony tekoucími obloukovým výbojem lampy. Atomy xenonu, které jsou v excitovaném stavu, ale nejsou ionizovány, se projevují ostrými píky v oblasti mezi 450 nm a 500 nm. To může, při měření v této oblasti, způsobit zkreslení excitačního spektra. Pro korekci se využívá referenční fotonásobič, který zaznamenává signál odpovídající intenzitě lampy. Měřená intenzita vzorku je pak dělena zaznamenanou referenční intenzitou, tedy intenzitou odpovídající lampě [1,3].



Obr. 3. *Intenzita vysokotlaké xenonové lampy použité ve spektrofluorimetru PCI [8 – překresleno].*

Kompaktní spektrofluorimetry jako zdroj záření často využívají pulzní xenonovou lampu, která v UV oblasti dosahuje vyšších intenzit než vysokotlaká lampa. Výhodou také je, že generuje méně tepla [1].

Vysokotlaká rtuťová lampa má vyšší intenzitu záření než lampy xenonové, nicméně, tato intenzita je soustředěna do čar, a proto se rtuťová lampa využívá pouze pokud je některá z rtuťových čar vhodná pro excitaci. Čárové spektrum mají také nízkotlaká rtuťová a nízkotlaká rtuťová-argonová lampa. Díky ostrým čarám rtuti v oblasti pod 600 nm a argonu v oblasti nad 600 nm, se tyto lampy využívají především pro kalibraci [1].

Pro excitaci fluoroforů absorbujících v červené nebo blízké infračervené (NIR) oblasti lze využít křemennou-wolframovou halogenovou lampu, která má ve viditelné a infračervené oblasti intenzivní spojitě spektrum. Nevýhodou je nízká intenzita na vlnových délkách nižších než 400 nm. Halogenová lampa tudíž není vhodná pro excitaci vlnovými délkami z UV oblasti [1].

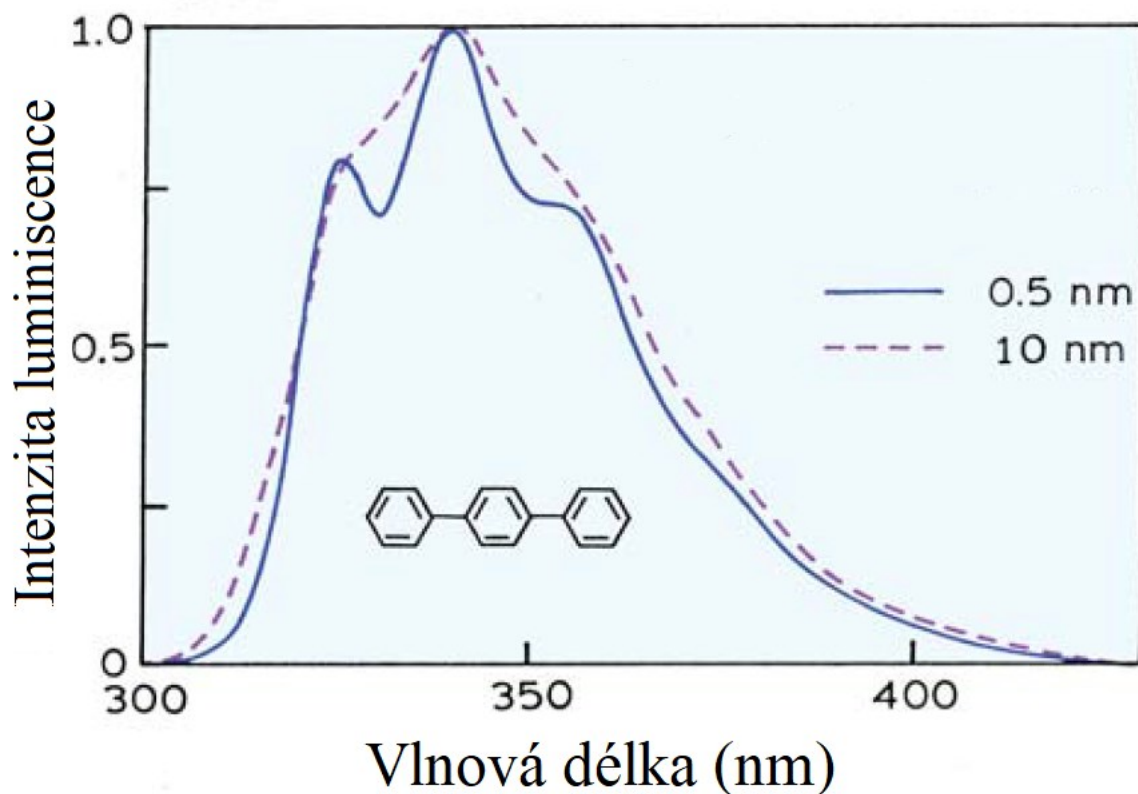
Rozšiřuje se využití elektroluminiscenčních diod (LED) a laserových diod (polovodičových laserů) jako zdroje záření. LED jsou dostupné v množství vlnových délek, negenerují nežádoucí množství tepla a mají dlouhou životnost. Polovodičové lasery emitují monochromatické záření a jsou dostupné v rozsahu vlnových délek přibližně 405–1500 nm. Jak LED, tak polovodičové lasery lze navíc využít jako zdroj záření pro time-resolved měření [1].

Monochromátory

Excitační i emisní monochromátor slouží k nastavení požadované excitační, respektive emisní vlnové délky, a to tak, že rozkládá polychromatické záření na jednotlivé vlnové délky. K tomu lze využít optický hranol, nicméně v současnosti jsou monochromátory obvykle tvořeny difrakčními mřížkami a jsou motorizované, což umožňuje automatizované skenování vlnové délky [1,3].

Difrakční mřížky mohou být rovinné nebo konkávní. Rovinné mřížky jsou obvykle vyráběny mechanicky, zatímco mřížky konkávní jsou vyráběny pomocí holografických metod. V praxi jsou většinou používány monochromátory obsahující konkávní mřížku, neboť, oproti monochromátorům s rovinnou mřížkou, mají obvykle méně odrazných ploch, a tudíž nižší hladinu nežádoucího rozptýleného záření (záření procházejícího monochromátorem mimo zvolenou vlnovou délku) [1].

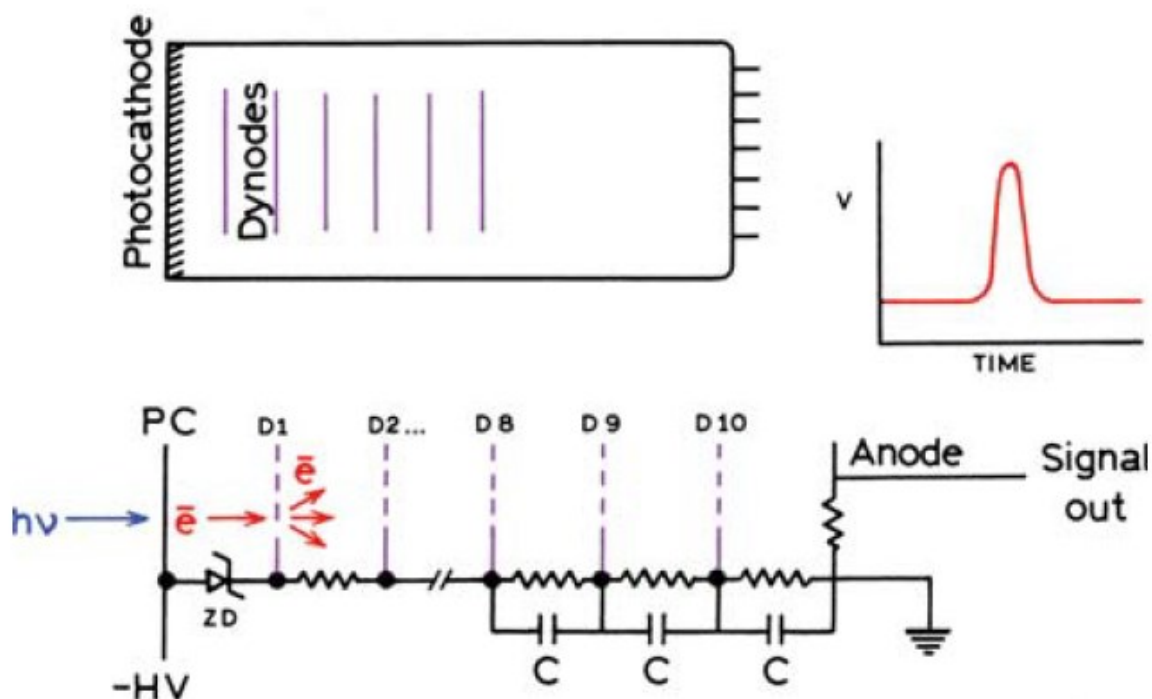
Monochromátory dále obsahují vstupní a výstupní štěrbinu, jejíž šířka je variabilní. Intenzita záření procházejícího monochromátorem je přibližně úměrná druhé mocnině šířky štěrbin. Při větší šířce štěrbin je intenzita záření vyšší, ale spektrální rozlišení nižší. To obvykle nevádí, jelikož emisní spektra mnoha fluoroforů obsahují spíše široké píky. Pro fluorofory, které mají strukturované emisní spektrum, je, pro zaznamenání této struktury, třeba nastavit vhodné spektrální rozlišení (obr. 4). Toho lze dosáhnout snížením šířky štěrbin [1].



Obr. 4. Emisní spektrum *p*-terfenylu měřené se spektrálním rozlišením 0,5 a 10 nm [1 – upraveno].

Detektor

Jako detektor se běžně používá fotonásobič, který je schopný detekovat jednotlivé fotony. Fotonásobič je tvořen vakuovou trubicí s fotokatodou a řetězcem dynod (obr. 5). Fotokatoda je tenká kovová vrstva, z které se v důsledku dopadu fotonů emitují elektrony (fotoelektrický jev). Fotokatoda má záporný potenciál (−1000 V až −2000 V). Potenciál jednotlivých dynod je také záporný, ale s rostoucí vzdáleností od fotokatody má každá další dynoda větší kladný potenciál, takže na konci řetězce se potenciál blíží nule. Tyto rozdíly potenciálů mezi fotokatodou a jednotlivými dynodami způsobují postupné urychlování elektronů. Při každé srážce elektronu s dynodou navíc dochází k emisi dalších elektronů, čímž je tok elektronů postupně zesilován. Jelikož lze každý fotoelektron detekovat na anodě jako samostatný impuls, může fotonásobič pracovat buď v režimu čítání jednotlivých fotonů nebo v analogovém režimu, kdy je měřen průměrný proud [1].



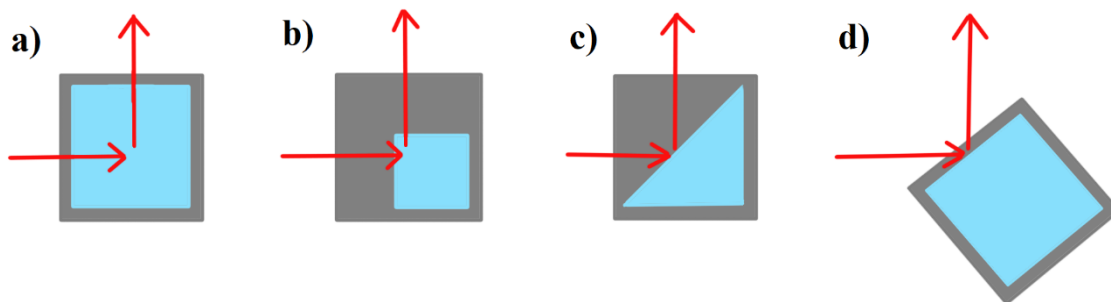
Obr. 5. Schéma fotonásobiče a řetězce dynod [1].

Jako detektor lze využít také CCD (charge-coupled device) – zobrazovací detektor s velkou citlivostí. CCD obvykle obsahuje 10^6 a více pixelů, přičemž každý pixel funguje jako detektor, který akumuluje elektrický náboj úměrný celkové expozici záření. CCD často využívají malé spektrofluorimetry, kde je jako zdroj záření použita LED. Takovéto přístroje jsou finančně dostupné, a především neobsahují pohyblivé části, takže jsou vhodné pro měření in-situ [1].

Komora pro umístění vzorku

Komora pro umístění vzorku obvykle obsahuje držák pro upevnění kyvety se vzorkem. Vzorek se standardně umísťuje do křemenné kyvety s optickou dráhou 10×10 mm. Mimoto lze držák kyvety vyměnit za držák uzpůsobený pro měření pevných vzorků. Podle potřeby může být vzorek v komoře zahříván, chlazen nebo míchán.

Intenzita měřené luminiscence a spektrální rozložení závisí na optické hustotě vzorku a na volbě vhodného geometrického uspořádání pro pozorování luminiscence. Nejčastěji se používá pravoúhlá geometrie (obr. 6 a), kdy je ozařován střed kyvety se vzorkem a luminiscence ze středu vzorku je zaznamenávána v pravém úhlu od excitačního kanálu. Výhodou tohoto uspořádání je, že do emisního kanálu vstupuje minimum rozptýleného excitačního záření a nedochází tak k ovlivňování měřené luminiscence. [1].



Obr. 6. Ukázka geometrických uspořádání.

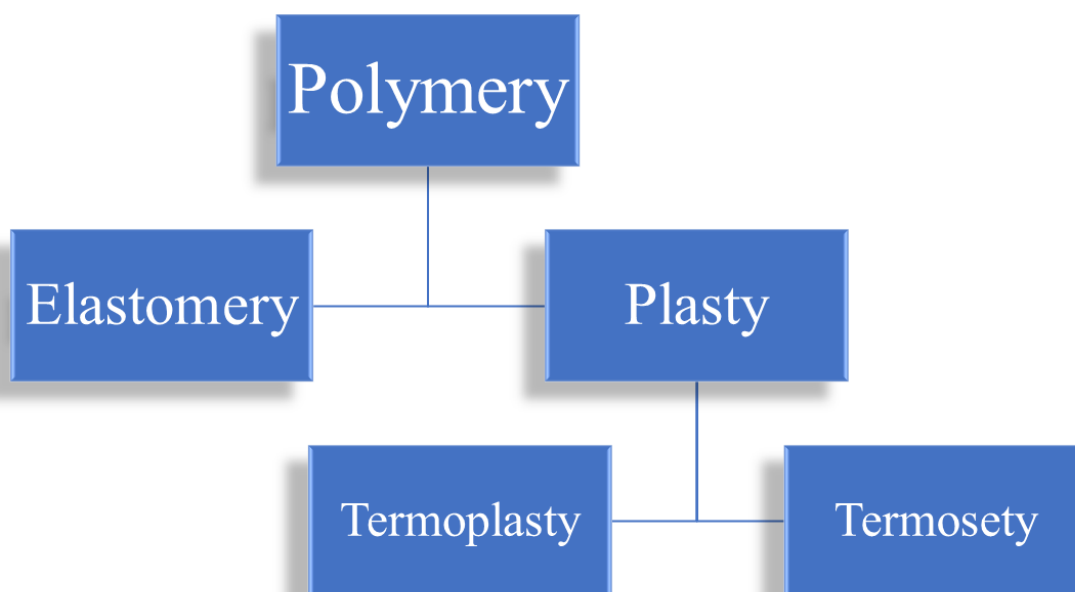
Pokud je vzorek velmi opticky hustý, dochází k velké absorpci excitačního záření jeho vnějšími vrstvami, zatímco vrstvy, které jsou od roviny dopadu vzdálené, jsou excitovány nižší intenzitou, popř. vůbec (tzv. efekt vnitřního filtru). V důsledku toho je měřená intenzita luminiscence slabá a může také dojít ke změně spektrálního rozložení. Pro omezení této chyby je vhodné opticky hustý vzorek před měřením rozpustit ve vhodném rozpouštědle nebo pro měření použít jinou geometrii [1,3,6]. Jednou z možností je ozařovat vzorek mimo střed, k čemuž lze využít kyvetu s kratší optickou dráhou (obr. 6 b). Další možností je využít ozáření přední stěny kyvety – používá se buď třístěnná kyveta (obr. 6 c) nebo standardní kyveta pootočená o 30° až 60° vzhledem ke směru excitačního záření (obr. 6 d).

2. EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE

Současnou dobu lze vzhledem k širokému využití polymerů označit za dobu polymerní [9]. Polymery se používají např. k zapouzdření elektroluminiscenčních diod (LED), k výrobě integrovaných obvodů, solárních panelů, obalových materiálů, oděvů, dílů automobilů a letadel, podlahových materiálů, nátěrových hmot a lepidel, mají však také mnoho dalších aplikací.

Polymer je látka tvořená makromolekulami, které obvykle obsahují atomy uhlíku, vodíku a kyslíku, ale mohou obsahovat i atomy dusíku, chloru a dalších prvků. Tyto makromolekuly jsou složeny z takového počtu opakujících se monomerů (molekul nízkomolekulárních látek), že se fyzikálně-chemické vlastnosti výsledné makromolekuly přidáním nebo odebráním jednoho nebo několika monomerů nemění [9,10].

Polymery lze dělit mnoha způsoby, přičemž nejčastější je rozdělení z hlediska chování při běžné a při zvýšené teplotě (obr. 7) na elastomery (např. kaučuky), které jsou za běžných podmínek elastické a lze je vratně deformovat, a na plasty, které jsou za běžných podmínek tvrdé a při zvýšení teploty se stávají tvarovatelnými neboli plastickými. Podle toho, jestli je změna z plastického do tuhého stavu vratná, lze plasty dále rozdělit na termoplasty a termosety (neboli reaktoplasty). Termoplasty lze teplem vratně uvést do plastického stavu a ochlazením zpět do tuhého, zatímco v případě termosetů je převedení z plastického do tuhého stavu nevratné. Početnou skupinu termosetů tvoří reaktivní pryskyřice, které se využívají především při výrobě kompozitů. Mezi reaktivní pryskyřice patří např. nenasycené polyesterové pryskyřice, vinylesterové pryskyřice, metakrylátové pryskyřice a také epoxidové pryskyřice [9,11], kterým se věnuje tato práce.



Obr. 7. Schéma rozdělení polymerů.

Epoxidové pryskyřice jsou všestranné termosety, které lze použít jako lepidla, pojiva, matrice kompozitů nebo nátěrové a zalévací hmoty [11–15]. 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 [16]. 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 [11]. 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 [17–19], popř. barviva nebo pigmenty [20].

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 [14,21,22]. 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 [12,23]. Pryskyřice, kde je jako plnivo použit kov, se pak využívají pro elektromagnetické interferenční stínění [21]. V optoelektronice se epoxidy používají především jako zalévací hmoty pro zapouzdrění LED a jako materiál pro výrobu optických filtrů [20]. 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 [11,24].

2.1 Dělení pryskyřic

Nejvýznamnější skupinou epoxidových pryskyřic jsou ty, které jsou připravené alkalickou kondenzací látek s fenolickou hydroxylovou skupinou s epihalogenhydrinem, především s epichlorhydrinem. Epihalogenhydrin se používá jako výchozí surovina při přípravě epoxidů u glycidyletherů alkoholů a polyalkoholů, glycidylesterů karboxylových kyselin a glycidylaminů [25].

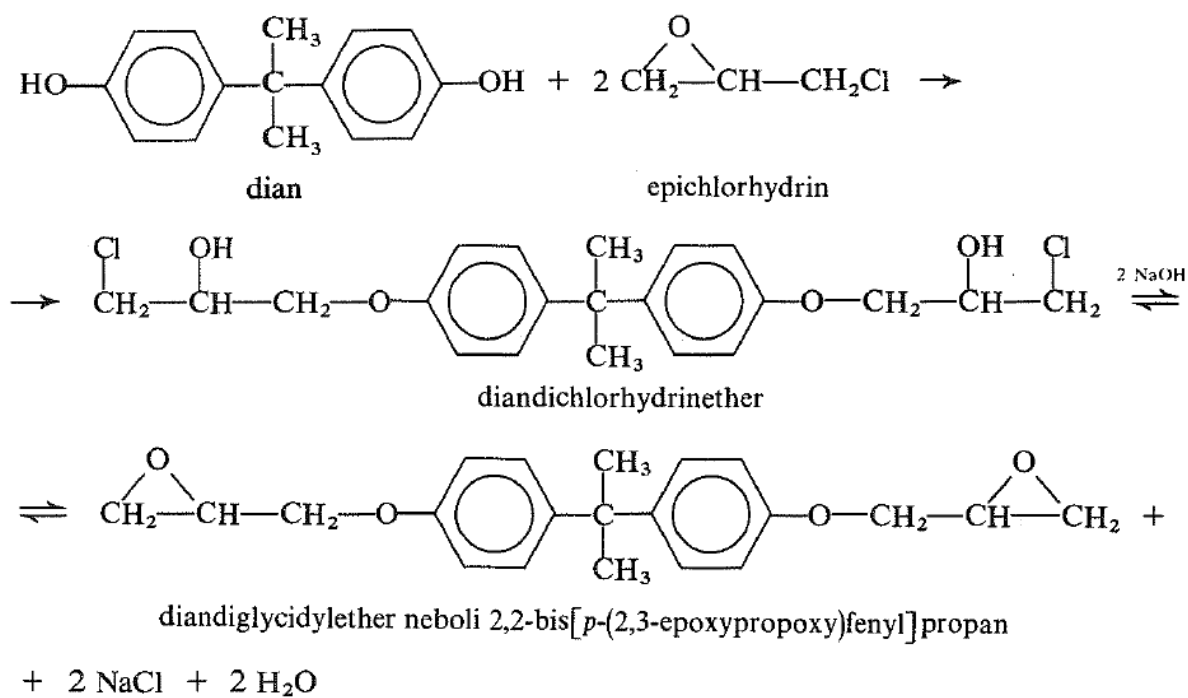
Epoxidové pryskyřice lze rozdělit na [25,26]:

- Aromatické glycidylethery
 - Epoxidy na bázi bisfenolu A
 - Epoxidy na bázi novolaků (epoxynovolaky)
 - Další aromatické glycidylethery (epoxidy na bázi 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyfenyl)ethanu; epoxidy na bázi dihydroxydifenyfluorenu)
- Alifatické a cykloalifatické epoxidy
 - Glycidylethery alkoholů
 - Alifatické a cykloalifatické olefinoxidy
 - Glycidylestery
- Další epoxidy (epoxidy, které obsahují ve sloučenině dusík; epoxidy na bázi kyseliny isokyanurové; sulfonamidové epoxidy, epoxidy na bázi hydantoinu; epoxidy, které obsahují ve sloučenině křemík)

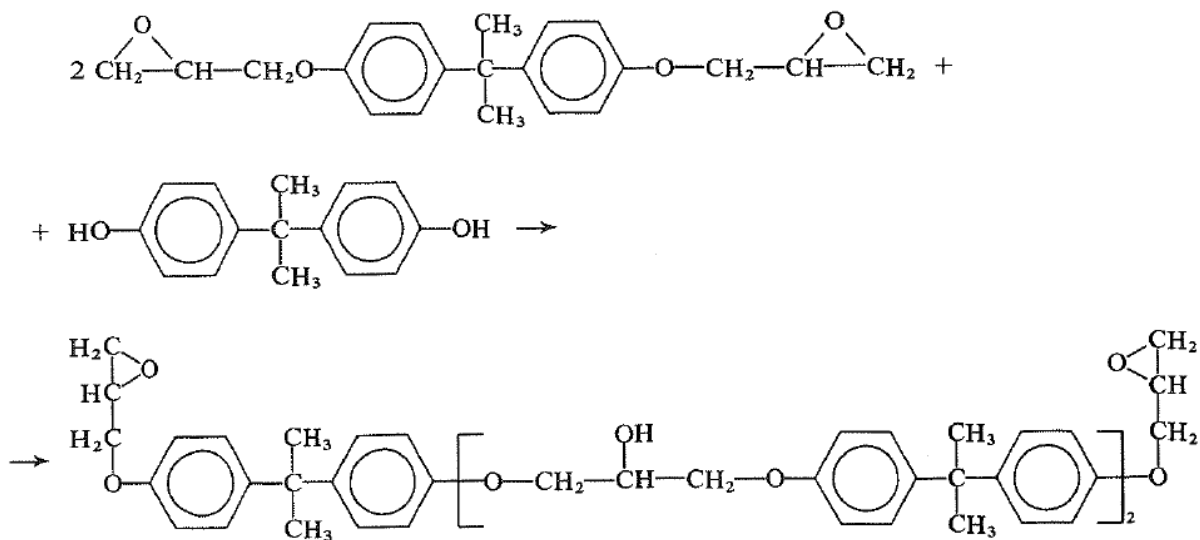
2.1.1 Epoxidy na bázi bisfenolu A

Epoxidy na bázi bisfenolu A (dianu; 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propanu) jsou nejpoužívanějším typem epoxidových pryskyřic. Obvykle se připravují alkalickou kondenzací bisfenolu A s epichlorhydrinem (obr. 8). Při této kondenzaci nejdříve probíhá adice oxiranového kruhu epichlorhydrinu na fenolický hydroxyl. Následně se ze vzniklých chlorhydrinetherů odštěpuje chlorovodík za vzniku oxiranových kruhů. Katalyzátorem reakce je roztok alkalického hydroxidu (např. hydroxidu sodného – NaOH) [25–27].

Nízkomolekulární pryskyřici lze teoreticky připravit v molárním poměru 1 mol bisfenolu A ku 2 molům epichlorhydrinu, prakticky se však používá přebytek epichlorhydrinu (typicky 5–10 molů epichlorhydrinu na 1 mol bisfenolu A), který v přebytku funguje jako pomocné rozpouštědlo. Epoxidové pryskyřice s vysokou molární hmotností lze připravit přímou kondenzací se sníženým množstvím epichlorhydrinu, častěji se, nicméně, uplatňuje příprava polyadící nízkomolekulární pryskyřice s dalším bisfenolem A (obr. 9). V závislosti na zvoleném poměru bisfenolu A a epichlorhydrinu lze připravit epoxidové pryskyřice s relativní molekulovou hmotností v rozmezí 340–5000 [25,26].



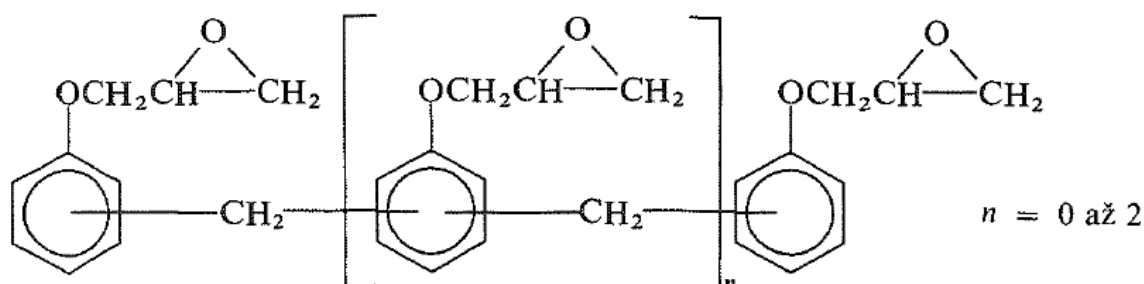
Obr. 8. Alkalická kondenzace bisfenolu A s epichlorhydrinem [26].



Obr. 9. Polyadice nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s bisfenolem A [26].

2.1.2 Epoxidy na bázi novolaků

Epoxidy na bázi novolaků (obr. 10) se, podobně jako epoxidy na bázi bisfenolu A, připravují alkalickou kondenzací v přebytku epichlorhydrinu. Rozdíl je ten, že místo bisfenolu je použit fenolický novolak. Produktem takovéto reakce jsou polotuhé až tuhé epoxidy s relativní molekulovou hmotností 500–1300, které mají, při použití stejných typů tvrdidel, o 30–40 °C vyšší tvarovou stálost za tepla než epoxidy na bázi bisfenolu A, nicméně jsou křehčí. Novolakové epoxidy mají také vysokou odolnost vůči absorpci vlhkosti a dobré elektroizolační vlastnosti. Využívají se proto například jako matrice pro výrobu desek tištěných spojů a pro zapouzdření elektronických součástek [25,27].



Obr. 10. Epoxidová pryskyřice na bázi novolaku [26].

2.1.3 Další aromatické glycidylethery

Mezi aromatické glycidylethery patří i další epoxidy s vysokou tepelnou odolností, např. produkty na bázi 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyfenyl)ethanu nebo na bázi dihydroxydifenylfluorenu. První zmíněný typ je křehčí než epoxidy na bázi bisfenolu A, zatímco druhý typ má mechanické vlastnosti, jako pevnost v ohybu a modul pružnosti, velmi podobné jako epoxidy na bázi bisfenolu [25].

2.1.4 Glycidylethery alkoholů

Alifatické monoglycidylethery a glycidylethery polyalkoholů se používají především jako reaktivní rozpouštědla pro epoxidové pryskyřice. Nicméně mohou být i přímo vytvrzeny běžnými tvrdidly – např. trimethylpropan triglycidyl ether, který se v kombinaci s cykloalifatickými aminy používá k výrobě skelných laminátů pro letecký průmysl [25].

2.1.5 Alifatické a cykloalifatické olefinoxidy

Alifatické a cykloalifatické olefinoxidy jsou ceněné pro své výborné elektroizolační vlastnosti, odolnost vůči povětrnostním vlivům a odolnost k plazivým proudům a elektrickému oblouku. Do této skupiny patří např. vinylcyklohexendioxid a dicyklopentadiendioxid [25].

2.1.6 Glycidylestery

Glycidylestery se připravují adiční reakcí cykloalifatických dikarboxylových kyselin s epichlorhydrinem za přítomnosti katalyzátoru, kterým jsou kvartérní amoniové soli. Výsledné pryskyřice jsou nízkoviskózní a mají výborné elektroizolační vlastnosti. Mezi glycidylestery patří např. diglycidylester kyseliny hexahydroftalové, jehož produkt má dobrou odolnost vůči povětrnostním vlivům, plazivým proudům a elektrickému oblouku. I přes nižší tepelnou odolnost se používá pro venkovní izolátory [25,26].

2.1.7 Další typy epoxidů

Kromě epoxidů obsahujících v základním skeletu pouze uhlík a vodík, mohou být, pro zlepšení vlastností vytvrzeného produktu, do skeletu zabudovány např. atomy dusíku, křemíku nebo fosforu. Významnou skupinou jsou především epoxidy obsahující v řetězcích dusík – např. tvarově stálé a málo hořlavé epoxidy na bázi kyseliny isokyanurové, které se přidávají do práškových nátěrových hmot pro zlepšení odolnosti vůči povětrnostním vlivům [25].

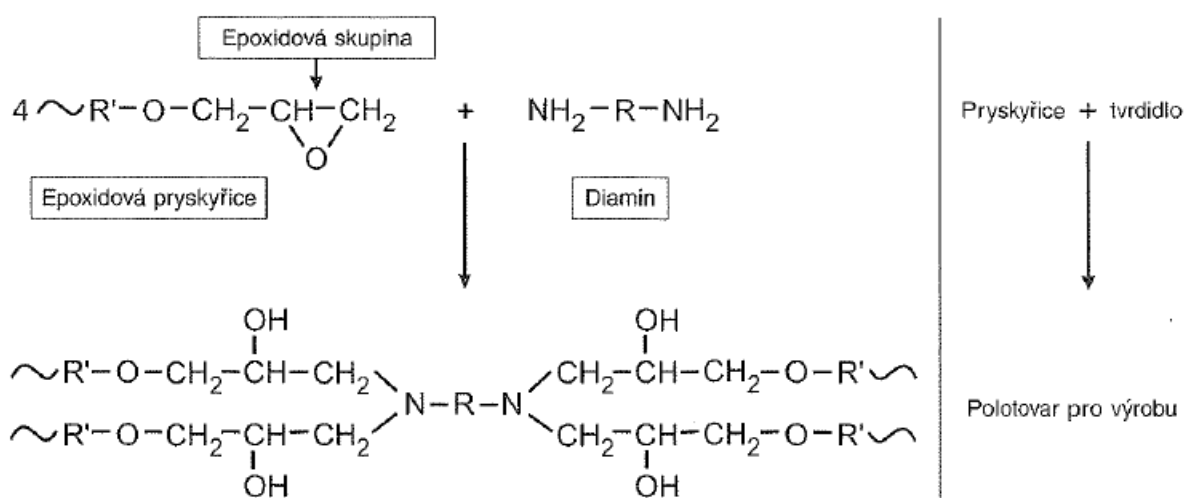
2.2 Vytvrzování epoxidových pryskyřic

Během procesu vytvrzování se v důsledku probíhajících reakcí mění nízkomolekulární, rozpustné a tavitelné epoxidové monomery a oligomery na netavitelné a nerozpustné polymery s trojrozměrnou strukturou. Vytvrzením získají epoxidy nové vlastnosti jako jsou mechanická pevnost, rozměrová stálost a tepelná odolnost [25].

K vytvrzování pryskyřic slouží tvrdidla, což jsou látky, které reagují s oxiranovými, popř. hydroxylovými skupinami, stávají se součástí vytvořené sítě a vznikají tak alternující kopolymery (tzn. v řetězcích se pravidelně střídají mery) [9,25]. Do této skupiny patří polyadiční tvrdidla jako jsou polyaminy, polyaminoamidy, polythioly a anhydridy polykarboxylových kyselin. Tvrdidla mohou také pouze iniciovat polymeraci epoxidových skupin, čímž vznikají homopolymery, kdy je výsledná síť tvořena pouze mery pryskyřice. Jedná se o tzv. polymerační tvrdidla jakými jsou např. Lewisovy báze a kyseliny. Tato tvrdidla dokáží předávat nebo přijímat nevazebný elektronový pár a, na rozdíl od polyadičních tvrdidel, obvykle neobsahují aktivní vodíkové ionty. Při použití některých tvrdidel probíhá zároveň polyadice i polymerace, v důsledku čehož se ve výsledné síti nachází obě struktury [25,28]. Možných tvrdidel, a tedy i jejich kombinací s epoxidovými pryskyřicemi, existuje obrovské množství, v následujících podkapitolách jsou proto nastíněny jen vybrané druhy. Specifické chemické reakce při vytvrzování pryskyřic jsou detailně popsány a vysvětleny např. v [29,30] a vzhledem k zaměření práce na luminiscenční spektroskopii nebudou dále rozebírány.

2.2.1 Alifatické a cykloalifatické polyaminy

Alifatické a cykloalifatické polyaminy umožňují vytvrdit pryskyřici za normální teploty během relativně krátké doby, a proto se používají především pro lepidla, tmely, nátěrové hmoty, licí podlahoviny a plastbetony. Mezi nejčastěji používané polyaminy patří např. diethylentriamin, triethyltetramin, isoforondiamin a N-aminoethylpiperazin. Při reakci pryskyřice s tvrdidlem vzniká hydroxylová a sekundární aminoskupina, která dále reaguje stejným způsobem za vzniku terciární aminoskupiny. Počáteční a konečný stav této reakce lze vidět na obr. 11. Aby vznikl zesíťovaný produkt, musí mít použitý polyamin v molekule alespoň 3 aktivní vodíkové ionty [26].



Obr. 11. Počáteční a konečný stav reakce epoxidové pryskyřice s polyaminovým tvrdidlem [11].

2.2.2 Aromatické polyaminy

Aromatické polyaminy, např. *m*-fenylendiamin a 4,4'-diaminodifenylmethan, se používají pro výrobu lisovacích hmot a skelných laminátů. Vytvrzení směsi aromatického polyaminu s pryskyřicí vyžaduje vyšší teplotu. Výsledné produkty jsou tvarově stálejší za tepla, mají vyšší mechanickou pevnost, lepší elektroizolační vlastnosti a jsou odolnější proti chemikáliím ve srovnání s produkty vzniklými při použití alifatických polyaminů [26,27].

2.2.3 Polyaminoaminy

Polyaminoamidy se používají především pro dvousložková lepidla, tmely a nátěrové hmoty. Připravují se zahříváním dimerních mastných kyselin s alifatickými polyaminy na teplotu 200 °C. Molekuly vzniklých polyaminoamidů jsou zakončeny primárními aminoskupinami na alifatickém řetězci. Protože polyaminoamidy mají nízký obsah reaktivních aminových vodíků, je pro vytvrzení pryskyřice třeba větší množství tvrdidla. Ve srovnání s polyaminy probíhá při použití polyaminoamidů vytvrzování delší dobu.

Výhodou nicméně je, že nemusí být přesně dodržen dávkovací poměr pryskyřice a tvrdidla [26].

2.2.4 Polythioly

Polythioly (dříve polymerkaptany) umožňují, podobně jako alifatické polyaminy, vytvrzovat pryskyřici za normální teploty. Polythiolové –SH skupiny reagují s oxiranovými kruhy pryskyřice, přičemž za normální teploty je reakce velmi pomalá, nicméně ji lze urychlit pomocí aminů (např. triethylentetraminu). Výsledné vytvrzené produkty jsou flexibilní a mají dobrou pevnost v tahu [26,27].

2.2.5 Anhydridy polykarboxylových kyselin

Anhydridy polykarboxylových kyselin se v kombinaci s nízkomolekulárními pryskyřicemi využívají v elektrotechnice pro zalévání, impregnaci a laminaci a v kombinaci s výšemolekulárními pryskyřicemi pro práškové nátěrové hmoty. Anhydridy mohou být za normální teploty tuhé (ftalanhydrid, tetrahydroftalanhydrid, Nadic anhydrid atd.) i kapalné (např. anhydrid kyseliny dodecenylojantarové), přičemž tuhé anhydridy je nutné nejprve roztavit nebo rozpustit v zahřáté pryskyřici. Vytvrzování pryskyřice anhydridem se provádí při teplotách 100–200 °C a může trvat až několik hodin [26].

2.2.6 Polymerační tvrdidla

Při polymeraci se molekuly epoxidové pryskyřice spojují etherovými můstky, přičemž tato reakce je iniciována vhodným katalyzátorem (polymeračním tvrdidlem), který dokáže přijímat nebo předávat nevazebný elektronový pár. Mezi významná polymerační tvrdidla patří komplexy fluoridu boritého BF₃. Například etherát fluoridu boritého umožňuje vytvrzovat pryskyřice v krátkém čase i při nízkých teplotách (0–10 °C), čehož se využívá při aplikacích v terénu, např. pro zalévání kabelových koncovek. Komplexy s aminy naopak vyžadují vyšší teploty, aby došlo k uvolnění účinného fluoridu boritého. Tyto komplexy se uplatňují jako latentní tvrdidla pro vypalovací laky. Polymerace za použití komplexu BF₃·amin je znázorněna na obr. 12 [26].

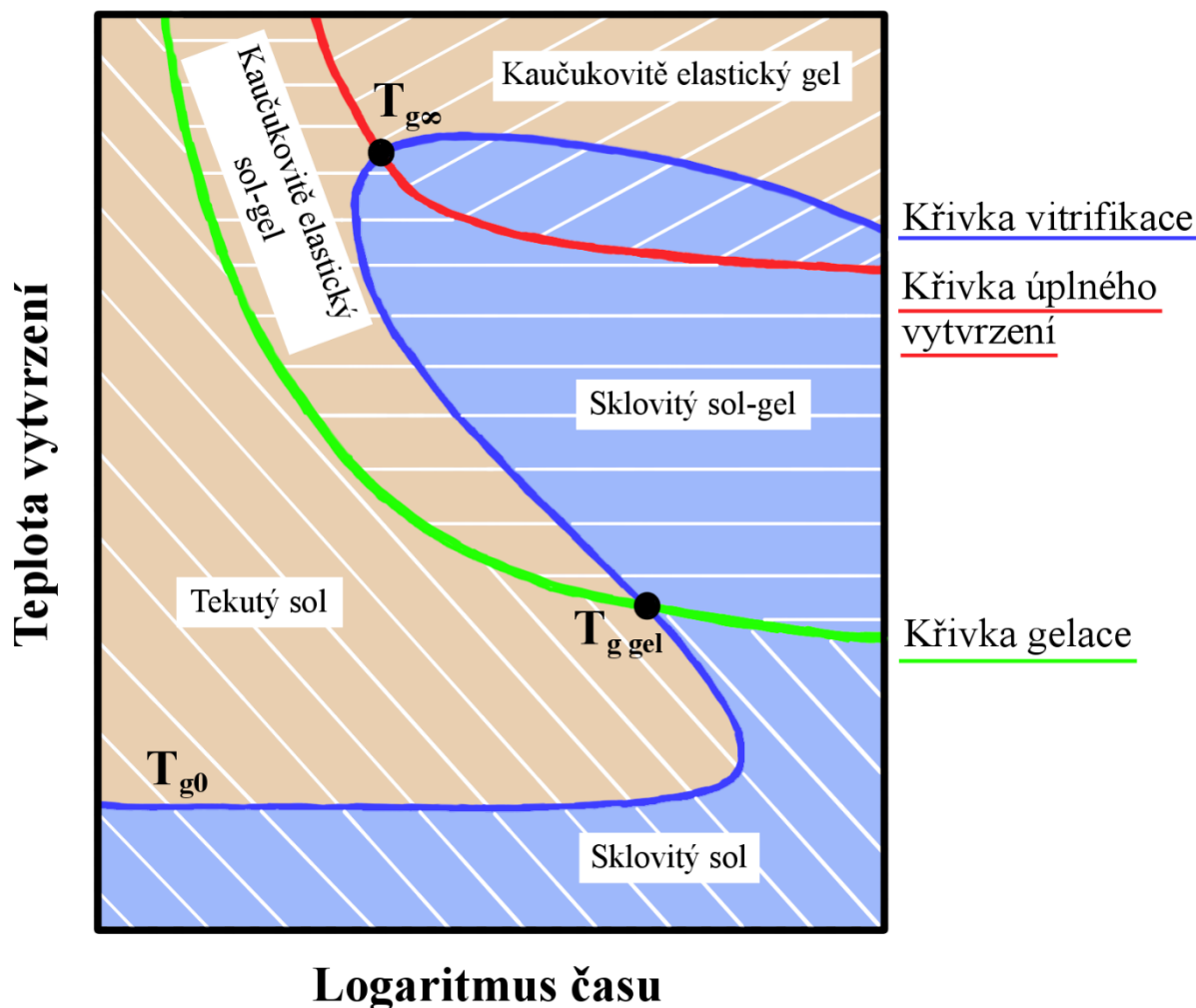
Proces síťování ovlivňují zejména chemické faktory jako jsou vzájemný poměr funkčních skupin, jejich reaktivita a koncentrace, nicméně zdánlivou reaktivitu funkčních skupin mohou ovlivňovat i fyzikální faktory, zejména difúzní řízení reakce. To začíná v okamžiku, kdy vytvrzovaný systém prochází skelnou oblastí, která je charakterizována teplotou skelného přechodu T_g , což je teplota, příp. úzké rozmezí teplot, kdy polymer přechází z kaučukovitého stavu do stavu sklovitého, případně obráceně. Tento jev se označuje jako vitrifikace. U většiny epoxidů teplota skelného přechodu s postupující konverzí roste, a pokud se vyrovná nebo přesáhne teplotu vytvrzování, dojde, vlivem difúzního řízení, ke zpomalení až zastavení reakce. Vytvrzování epoxidových pryskyřic při pokojové teplotě tak může trvat i roky. Pro opětovné rozběhnutí reakce je pak třeba pryskyřici zahřát na teplotu blízkou teplotě skelného přechodu [25,28,31].

Chování pryskyřice při vytvrzování lze znázornit tzv. TTT (time-temperature-transformation) diagramem uvedeným na obr. 13. Z diagramu lze vyčíst stupeň vytvrzení systému pryskyřice-tvrdidlo v daném čase a při dané teplotě. Systém prochází různými stavy (tekutý sol, sklovitý sol-gel atd.), které jsou v diagramu znázorněny jako různě barevné a různě šrafované plochy. Tyto plochy jsou odděleny charakteristickými křivkami (křivka gelace, křivka úplného vytvrzení a křivka vitrifikace). Protože teplota skelného přechodu s postupující konverzí roste, mění se i její hodnoty v diagramu – teplota skelného přechodu nezesíťovaného systému je označena T_{g0} , teplota skelného přechodu gelujícího systému je $T_{g\text{ gel}}$ a teplota skelného přechodu úplně vytvrzeného systému je $T_{g\infty}$ [11,32]. TTT diagram uvedený na obr. 13 je pouze obecný diagram pro vytvrzování epoxidové pryskyřice. Pro konkrétní pryskyřice se diagramy sestavují na základě hodnot charakteristických teplot skelného přechodu a hodnot stupně vytvrzení (konverze) zjištěných experimentálně pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) a na základě křivky gelace, která se stanoví experimentálně pomocí vizkozimetrických měření [11].

Teplota skelného přechodu nezesíťovaného systému T_{g0} je často velmi nízká – může být i nižší než teplota okolí. Kvůli omezeným difúzním pochodům jednotlivých reakce schopných složek systému není vytvrzování pod touto teplotou možné a systém pryskyřice-tvrdidlo tak zůstává ve výchozím stavu, který se označuje jako sklovitý sol [11].

Nad teplotou T_{g0} se sklovitý sol mění v tekutý sol, to znamená, že systém pryskyřice-tvrdidlo je v tekutém stavu. Pokud bude teplota vytvrzování vyšší než T_{g0} a zároveň nižší než $T_{g\text{ gel}}$, systém bude vytvrzený jen minimálně a po překročení křivky vitrifikace na delší dobu zamrzne, aniž by zgeloval, tzn. aniž by došlo k zesíťování. Ke gelaci pak dojde za velmi dlouhou dobu nebo po zvýšení teploty nad $T_{g\text{ gel}}$. Toho se se využívá např. při skladování a zpracování prepregů – skladovací teplota je nižší než $T_{g\text{ gel}}$, takže nedochází k vytvrzení, a po

zahřátí na zpracovatelskou teplotu (nad $T_{g\text{ gel}}$) je systém opět tekutý a může být dále zpracován [11,33].



Obr. 13. TTT diagram pro epoxidovou pryskyřici [11 – překresleno].

Při teplotách vytvrzování vyšších, než je teplota $T_{g\text{ gel}}$, a výrazně nižších, než je teplota $T_{g\infty}$, se systém po překročení křivky gelace změní ze stavu tekutého solu na kaučukovitě elastický sol-gel. A při pokračujícím síťování pak systém překročí křivku vitrifikace a změní se do stavu sklovitého sol-gelu. Sklovitý sol-gel lze úplně vytvrdit zvýšením teploty vytvrzování, přičemž platí, že při teplotách nižších, než je teplota $T_{g\infty}$, je přechod ze sklovitého sol-gelu na sklovitý gel řízen difúzně, tzn. že rychlost vytvrzení závisí na rychlosti, s jakou se navzájem vyhledají dva reaktivní konce řetězců, a nikoli na počtu reaktivních skupin [11].

Aby došlo k úplnému vytvrzení, je třeba taková teplota vytvrzování, aby systém mohl překročit křivku úplného vytvrzení a změnit se tak na sklovitý gel, který již neobsahuje žádný sol, tj. žádné rozpustné ani reaktivní složky [11].

Pokud je teplota vytvrzování vyšší než teplota T_{gco} , pak k vitifikaci vůbec nedochází a kaučukovitě elastický sol-gel se mění na kaučukovitě elastický gel [33].

2.4 Kinetika vytvrzování

Protože vytvrzování termosetů je exotermní reakce, lze ji studovat pomocí metod tepelné analýzy – nejčastěji pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Používané metody lze rozdělit do dvou skupin, a to na [34,35]:

- **Izotermní kinetickou analýzu**, kdy je teplota po celou dobu měření konstantní.
- **Dynamickou (neizotermní) kinetickou analýzu**, kdy se teplota v průběhu měření lineárně zvyšuje o konstantní hodnotu.

DSC umožňuje zjistit jak teplo reakce, tak její kinetiku. Předpokladem je, že teplo uvolňované v průběhu vytvrzování je úměrné počtu dvojných vazeb v systému, které již zreagovaly, a tudíž že maximální konverze je dosaženo, když zreagují všechny vazby. Stupeň konverze α v čase t pak lze určit jako poměr tepla ΔH_t uvolněného za čas t a celkového tepla reakce ΔH_R , které se uvolní při dosažení úplné konverze, tj. když zreagují všechny reaktivní skupiny [34–37]:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_R} \quad (2.4.1)$$

Dalším předpokladem je, že rychlost reakce je přímo úměrná rychlosti uvolňování tepla $(dH/dt)_t$, tj. kalorimetrickému signálu v čase t . Rychlost reakce v čase t lze tedy určit jako [34–37]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)_t}{\Delta H_R} \quad (2.4.2)$$

Z rovnic (2.4.1) a (2.4.2) vychází čtyři rozdílné metody pro určení stupně konverze a rychlosti reakce z experimentálně zjištěného tepla, které se uplatňují při izotermní analýze. Tyto metody jsou označeny A, B, C a D. V případě dynamické analýzy lze pak stupeň konverze i rychlost reakce vypočítat přímo

z rovnic (2.4.1) a (2.4.2), přičemž jako celkové teplo reakce se uvažuje teplo ΔH_{dyn} uvolněné při dynamické analýze [34].

Metoda A se uplatňuje při teplotách vyšších, než jsou teploty úplného vytvrzení, kdy je celý materiál vytvrzen izotermně. Celkové teplo reakce pak odpovídá teplu uvolněnému při izotermním experimentu ΔH_{iso} a lze jej určit integrací kalorimetrického signálu. Stupeň konverze a rychlost reakce lze poté zapsat jako [34]:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{\text{iso}}} \quad (2.4.3)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)_t}{\Delta H_{\text{iso}}} \quad (2.4.4)$$

Pokud je po izotermním vytvrzení provedeno dynamické dotvrzení do vysokých teplot, a přitom je detekováno reziduální teplo ΔH_{res} , znamená to, že při teplotě použité v izotermním vytvrzování nedošlo k úplnému vytvrzení a ΔH_{iso} není celkovým teplem reakce. V takovém případě nelze metodu A použít a přistupuje se k **metodě B**. Ta udává, že celkové teplo reakce je dáno součtem izotermního tepla ΔH_{iso} a reziduálního tepla ΔH_{res} . Stupeň konverze a rychlost reakce lze pak definovat jako [34]:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{\text{iso}} + \Delta H_{\text{res}}} \quad (2.4.5)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)_t}{\Delta H_{\text{iso}} + \Delta H_{\text{res}}} \quad (2.4.6)$$

Pokud je součet izotermního a reziduálního tepla nižší než množství tepla ΔH_{dyn} zjištěné pro stejnou reakci při dynamické analýze, pak se za celkové teplo reakce považuje právě ΔH_{dyn} , neboť odpovídá maximálnímu teplu, které lze experimentálně zaznamenat. Tato metoda se označuje jako **metoda C**. Stupeň konverze a rychlost reakce se vypočítá z rovnic [34]:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{\text{dyn}}} \quad (2.4.7)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)_t}{\Delta H_{\text{dyn}}} \quad (2.4.8)$$

Součet izotermního tepla ΔH_{iso} a reziduálního tepla ΔH_{res} by měl být, pro stejnou reakci, roven teplu ΔH_{dyn} zjištěnému při dynamické analýze. Pokud tomu tak není, znamená to, že izotermní nebo reziduální teplo není naměřeno správně. Tato chyba je přisuzována tomu, že na začátku a na konci izotermního vytvrzování nelze část tepla zaznamenat, buď kvůli nedostatečné citlivosti kalorimetru, nebo kvůli ztrátám tepla při stabilizaci kalorimetru. Pokud tedy hodnota ΔH_{iso} není správná, nejsou správné ani hodnoty ΔH_t a $\left(\frac{dH}{dt}\right)_t$. V takovém případě lze aplikovat **metodu D**, při které je dynamické teplo ΔH_{dyn} považováno za celkové teplo reakce, a ΔH_t a $\left(\frac{dH}{dt}\right)_t$ jsou korigovány s ohledem na část tepla, která nebyla izotermně zaznamenána. Stupeň konverze a rychlost reakce lze tudíž určit pomocí rovnic [34]:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t (\Delta H_{\text{dyn}} - \Delta H_{\text{res}})}{\Delta H_{\text{iso}} \Delta H_{\text{dyn}}} \quad (2.4.9)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)_t (\Delta H_{\text{dyn}} - \Delta H_{\text{res}})}{\Delta H_{\text{iso}} \Delta H_{\text{dyn}}} \quad (2.4.10)$$

2.4.1 Izotermní kinetická analýza

Kinetiku vytvrzování termosetů lze obecně popsat izotermní rovnicí rychlosti reakce, kterou lze vyjádřit jako [16,34–37,38–40]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(T) \cdot f(\alpha) \quad (2.4.1.1)$$

kde:

- $f(T)$ je rychlostní konstanta závislá na termodynamické teplotě T ,
- $f(\alpha)$ je funkce stupně konverze, která odpovídá použitému kinetickému modelu.

První člen faktorizované funkce neboli závislost rychlostní konstanty $f(T)$ na termodynamické teplotě T lze popsat obvyklou „arrheniovskou“ rovnicí [16,31,34–37,38–40]:

$$f(T) = Z \exp\left(-\frac{w_0}{RT}\right) \quad (2.4.1.2)$$

kde:

- Z je frekvenční faktor (sterický efekt), který reprezentuje součin počtu kolizí za jednotku času a pravděpodobnost, s jakou ke kolizi dojde,
- w_0 je aktivační energie (energie bariéry, kterou musí molekula překonat, aby vstoupila do síťovací reakce),
- R je univerzální plynová konstanta.

Z těchto rovnic poté vychází jednotlivé modely izotermní kinetické analýzy, mezi které patří autokatalytický model a izokonverzní úpravy uvedené v následujících podkapitolách.

Autokatalytický model

Autokatalytický model předpokládá, že celý proces vytvrzování může být považován za jedinou reakci s jedinou aktivační energií, která je v průběhu celého procesu konstantní. Funkce stupně konverze je v tomto modelu vyjádřena jako:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (2.4.1.3)$$

kde n je řád reakce popisující vliv nezreagovaného materiálu na reakci a m je řád reakce popisující vliv produktů na reakci. Pro řády reakce m a n obvykle platí, že ($m + n = 2$). Izotermní rovnici rychlosti reakce pak lze psát ve tvaru [34,35,39]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \exp\left(-\frac{w_0}{RT}\right) \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (2.4.1.4)$$

Pro popis kinetiky vytvrzování se nejdříve pomocí DSC provede série izotermních měření při několika různých teplotách. Následně se pro celý průběh reakce určí experimentální rovnice rychlosti reakce a experimentální výsledky se upraví podle kinetické rovnice, čímž se pro každou teplotu získají řády reakce m a n a rychlostní konstanta $f(T)$. Nakonec se, pomocí rovnice (2.4.1.2), určí aktivační energie w_0 a frekvenční faktor Z [34,38–40]. Funkce stupně konverze $f(\alpha)$ se nicméně v průběhu procesu vytvrzování může měnit [35] a získané výsledky tak nemusí být přesné. Matematickými úpravami rovnice (2.4.1.1) vznikly dvě následující metody izotermní analýzy. Tyto metody, které na rozdíl od autokatalytického modelu nevyžadují znalost $f(\alpha)$, však umožňují určit pouze aktivační energii w_0 .

Izokonverzní úprava $\ln t = \ln\left[\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}\right] + w_0/RT$

Dosazením rovnice (2.4.1.2) do (2.4.1.1), úpravou, následným zintegrováním od času vytvrzování $t = 0$, kdy $\alpha = 0$, do času t , kdy je stupeň konverze roven α , a zlogaritmováním lze pro daný stupeň konverze získat rovnici [34]:

$$\ln t = \ln\left[\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}\right] - \ln Z + \frac{w_0}{RT} \quad (2.4.1.5)$$

Pomocí této rovnice lze určit hodnotu aktivační energie w_0 a hodnotu konstanty $(\ln\left[\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}\right] - \ln Z)$, a to z lineární závislosti $\ln t$ na T^{-1} .

Izokonverzní úprava $\ln(d\alpha/dt) = \ln[Z f(\alpha)] - w_0/RT$

Dosazením rovnice (2.4.1.2) do (2.4.1.1) a zlogaritmováním lze pro daný stupeň konverze získat rovnici [34]:

$$\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right] = \ln[Z f(\alpha)] - \frac{w_0}{RT} \quad (2.4.1.6)$$

pomocí které lze následně z lineární závislosti $\ln(d\alpha/dt)$ na T^{-1} určit hodnotu aktivační energie w_0 a hodnotu konstanty $\ln[Z f(\alpha)]$.

Výhodou izokonverzních metod, oproti autokatalytickému modelu, je, že pro daný stupeň konverze lze určit hodnotu aktivační energie, aniž by bylo třeba znát funkci stupně konverze $f(\alpha)$. Izokonverzní metody lze navíc použít na různé stupně konverze a určit tak, zda jediná aktivační energie opravdu popisuje celý proces vytvrzování [34].

2.4.2 Dynamická kinetická analýza

Při dynamické analýze stupeň konverze závisí nejen na čase, ale také na teplotě. Nicméně závislost na teplotě při dynamickém vytvrzování u většiny reakcí nezpůsobuje zásadní změnu rovnice rychlosti reakce, tudíž se rovnice (2.4.1.1) používá i pro dynamickou analýzu, přičemž platí, že [16,34,37]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \phi \frac{d\alpha}{dT} = Z \exp\left(-\frac{w_0}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2.4.2.1)$$

kde rychlost lineárního zvyšování teploty ϕ při dynamickém měření je:

$$\phi = \frac{dT}{dt} \quad (2.4.2.2)$$

Při dynamické kinetické analýze se uplatňují tři postupy. Při použití prvního postupu se získávají všechny kinetické parametry z jediného dynamického měření úpravou experimentálních výsledků na některý z kinetických modelů. Ačkoli je tento postup rychlý, pro použití u komplexních reakcí, jako je vytvrzování termosetů, se nedoporučuje, neboť získané hodnoty kinetických parametrů jsou vyšší než hodnoty reálné. Při aplikaci druhého a třetího postupu se sledují změny teploty při dané konverzi a změny píku exotermní teploty při zvyšování teploty [34]. Mezi metody dynamické analýzy patří např. Ozawova metoda a Kissingerova metoda, které jsou uvedeny níže, a dále pak třeba Friedmanova metoda a Starinkova metoda.

Izokonverzní úprava $\ln(d\alpha/dt) = \ln[Z f(\alpha)] - w_0/RT$

Rovnici (2.4.1.6) lze použít i při dynamické analýze. Rozdíl oproti izotermním měřením je, že lineární závislost $\ln(d\alpha/dt)$ na T^{-1} se určuje z dynamických měření provedených při několika různých rychlostech zvyšování teploty [34].

Ozawova metoda

Při dynamickém vytvrzování lze rovnici rychlosti reakce psát ve tvaru [34,39]:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{Z}{\phi} \int_0^T \exp\left(-\frac{w_0}{RT}\right) dT \quad (2.4.2.3)$$

přičemž logaritmus rychlosti lineárního zvyšování teploty je:

$$\log \phi = \log \left[\frac{Z w_0}{g(\alpha) R} \right] - 2,315 - 0,4567 \frac{w_0}{RT} \quad (2.4.2.4)$$

Pomocí této rovnice lze z lineární závislosti $\log \phi$ na T^{-1} určit hodnotu aktivační energie w_0 a hodnotu konstanty $(\log[Z w_0 / (g(\alpha) R)] - 2,315)$. Ozawovu metodu lze navíc použít na jakýkoli stupeň konverze, díky čemuž lze monitorovat různé fáze reakce [34].

Kissingerova metoda

Základem Kissingerovy metody je předpoklad, že pík exotermní teploty T_p je shodný s maximální rychlostí reakce. Pro analýzu se používá rovnice [34,36,37]:

$$\ln \left[\frac{\phi}{T_p^2} \right] = \ln \left[\frac{ZR}{w_0} \right] - \left[\frac{w_0}{RT_p} \right] \quad (2.4.2.5)$$

s jejíž pomocí lze z lineární závislosti $\ln(\phi/T_p^2)$ na T_p^{-1} určit aktivační energii w_0 a frekvenční faktor Z . Aby bylo možné určit různé teploty, při kterých je dosaženo píku exotermní teploty nebo dané konverze, je třeba, při všech metodách dynamické analýzy, změřit vytvrzování při různých rychlostech lineárního zvyšování teploty [34].

3. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

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 [15,41]. Kinetiku vytvrzování lze zkoumat pomocí mnoha kontaktních i bezkontaktních metod. Mezi běžně používané kontaktní metody patří diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) [16,29,36,42–47], dielektrická spektroskopie [48–52] a ultrazvukové metody [41].

Roste zájem o bezkontaktní metody jako jsou infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR) [36,46,53–58], ultrafialová-viditelná spektroskopie (UV-VIS) [55,59], Ramanova spektroskopie [17,18] a luminiscenční spektroskopie [17,18,57–60]. Např. v [53] byl porovnáván stupeň konverze určený pomocí FT-IR jednak v blízké (NIR), jednak ve střední (MIR) infračervené oblasti. Stupeň konverze byl počítán podle rovnice:

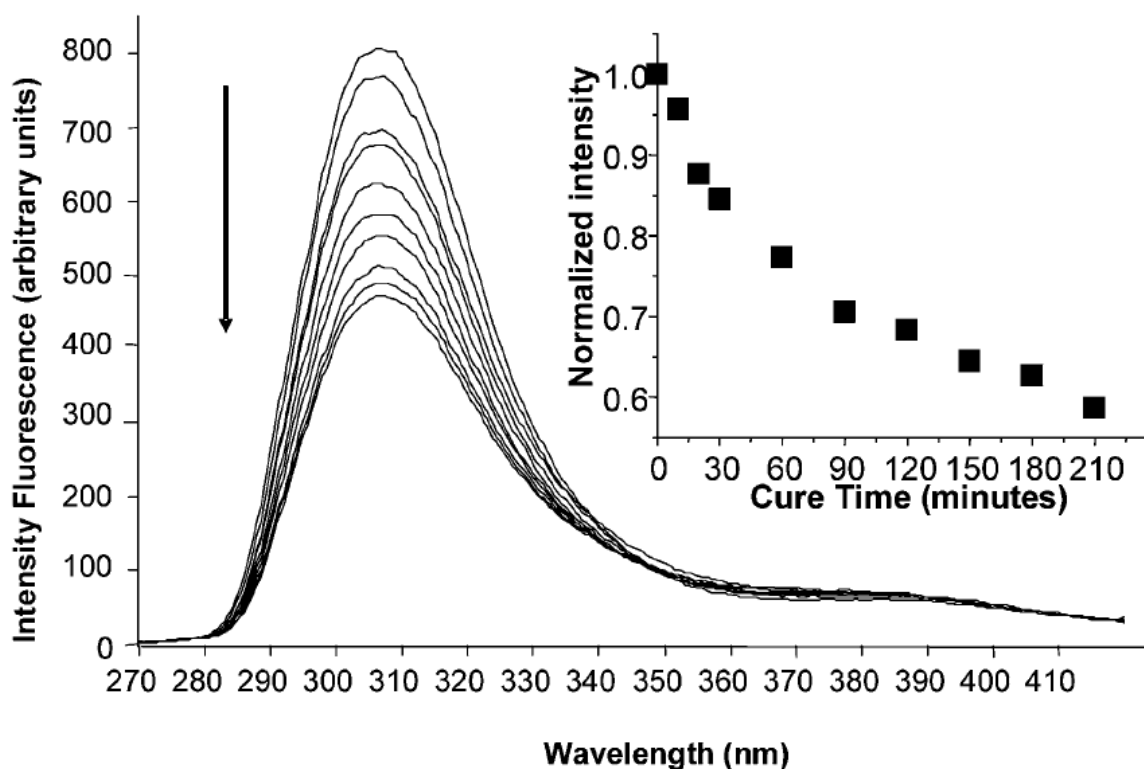
$$\alpha_{FTIR} = 1 - \frac{A(t)}{A(t=0)} \quad (3.1)$$

kde $A(t)/A(t = 0)$ je poměr normalizované plochy píku absorbance v čase t a normalizované plochy píku v čase $t = 0$. V NIR oblasti byl zvolen pík absorbance odpovídající oxiranovým kruhům – na 4530 cm^{-1} , který byl normován k píku odpovídajícími fenylovým skupinám – na 4623 cm^{-1} . V MIR oblasti byl použit pík na 915 cm^{-1} normovaný k píku na 830 cm^{-1} . Zkoumána byla pryskyřice na bázi bisfenolu A, vytvrzovaná izotermně při $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Konverze oxiranových kruhů zjištěná pomocí NIR a MIR se lišila až o 35 %. Výsledky byly porovnány s hodnotami konverze určenými pomocí vylučovací chromatografie a chemické titrace, přičemž bylo zjištěno, že konverze určená z měření v NIR oblasti se jim velmi podobá, zatímco hodnota konverze určená při měření v MIR oblasti se výrazně liší. Z toho vyplynulo, že konverzi oxiranových kruhů nelze určit z měření v MIR oblasti podle zvoleného poměru píků.

Porovnání stupně konverze určeného pomocí FT-IR v NIR a MIR oblasti bylo provedeno také v [54]. Proces vytvrzování byl navíc zkoumán i pomocí luminiscenční spektroskopie. Pro experiment byla použita pryskyřice na bázi bisfenolu A, vytvrzovaná izotermně při $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$ a $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Stupeň konverze určený na základě měření v NIR oblasti byl, stejně jako v [53], počítán podle rovnice (3.1). Pro určení stupně konverze z měření v MIR oblasti byly použity plochy píků na 916 cm^{-1} a 1183 cm^{-1} , přičemž stupeň konverze byl počítán podle rovnice:

$$\alpha_{MIR} = 1 - \frac{[(A_{916,t})(A_{1183,0})]}{[(A_{916,0})(A_{1183,t})]} \quad (3.2)$$

Výsledky při jednotlivých teplotách vytvrzování měly pro NIR i MIR oblast velmi dobrou shodu, přičemž hodnoty zjištěné měřením v NIR oblasti byly nepatrně nižší. Při měřeních pomocí luminiscenční spektroskopie byl nalezen dominantní pík na 307 nm emisní vlnové délky, který během vytvrzování nijak neměnil svou polohu, zatímco intenzita luminiscence na 307 nm během vytvrzování klesala (obr. 14). Luminiscenční spektroskopie proto byla označena jako slibná metoda pro analýzu epoxidových pryskyřic.



Obr. 14. Emisní spektrum epoxidové pryskyřice vytvrzované při 95 °C a změny intenzity luminiscence na 307 nm v závislosti na čase (vpravo) [54].

V [55] byla pomocí UV-VIS, luminiscenční spektroskopie a FT-IR zkoumána vytvrzovací reakce polykyanátové pryskyřice. Vzorke použité při měřeních pomocí FT-IR byly vytvrzovány při několika různých teplotách, zatímco vzorky měřené pomocí UV-VIS a luminiscenční spektroskopie byly vytvrzovány shodně při 200 °C. Pomocí FT-IR bylo prokázáno, že rychlost spotřeby kyanátesterových skupin během vytvrzování je úměrná rychlosti tvorby substituovaných triazinových kruhů. Správnost těchto zjištění byla následně potvrzena analýzou UV-VIS spekter. Pomocí UV-VIS byla také zjištěna silná absorpce záření při vlnových délkách kratších než 250 nm. Pro luminiscenční měření byla zvolena

excitační vlnová délka 280 nm. Vytvrzovací reakce pak byla studována pomocí změn intenzity luminiscence odpovídající píku na 430 nm, který odpovídá kyanátesterové skupině, v závislosti na čase. Navíc bylo zjištěno, že během vytvrzování dochází k mírnému posunu (přibližně 10 nm) maxima tohoto píku k delším vlnovým délkám. Dále bylo prokázáno, že změny luminiscence v průběhu vytvrzování korelují s výsledky získanými z měření pomocí FT-IR. Závěrem studie je prokázání použitelnosti UV-VIS a luminiscenční spektroskopie pro sledování vytvrzovací reakce a kontrolu kvality při výrobě, neboť obě metody umožňují měření in-situ s využitím optických vláken připojených ke spektrometru.

Simultánní DSC-FT-IR spektroskopie byla použita pro popis kinetiky síťování komerčně dostupného systému epoxidové pryskyřice a aminového tvrdidla v [56]. Pryskyřice byla vytvrzována izotermně při 40 °C, 50 °C, 60 °C a 70 °C. Komerční DSC kalorimetr byl modifikován přidáním dvou svazků křemenných optických vláken. Tato vlákna ozařovala vzorek a referenční přihrádku kalorimetru a zároveň vracela záření odražené z pánviček kalorimetru do, se svazky vláken spárovaného, FT-IR (FT-NIR) spektrometru. Pro porovnání zjištěných výsledků bylo provedeno také měření pomocí konvenčního transmisního FT-IR spektrometru a pomocí dynamického měření konvenčním DSC kalorimetrem s rychlostí lineárního zvyšování teploty 5 K/min. Hodnoty aktivační energie získané pomocí konvenčního DSC kalorimetru, simultánního DSC kalorimetru a FT-IR měření v konfiguraci na odraz byly téměř totožné (60,82, 60,22 a 60,97 kJ/mol). Naopak aktivační energie získaná pro vzorky umístěné v kyvetě při měření konvenčním transmisním FT-IR spektrometrem byla nižší (54,66 kJ/mol), což bylo přisouzeno neizotermním podmínkám v držáku kyvet – teplota v držáku byla zvýšena vlivem exotermní povahy reakce.

V [17] byl pomocí Ramanovy a luminiscenční spektroskopie studován proces vytvrzování čisté epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A, a následně proces vytvrzování pryskyřice, do které byly přimíchány uhlíkové nanočástice. Přidání uhlíkových nanočástic se používá kvůli jejich neobyčejným mechanickým, elektrickým a tepelným vlastnostem, přičemž výsledné nanokompozity jsou široce využívány v elektronice a leteckém průmyslu. Vzorky čisté pryskyřice a nanokompozitů byly nejprve předvytvrzené na 80 °C po dobu 1 h a potom vytvrzované při 120 °C. Pro luminiscenční měření byla zvolena excitační vlnová délka 300 nm a pokles intenzity luminiscence v průběhu vytvrzování byl monitorován pomocí píku na 350 nm emisní vlnové délky. Stupeň vytvrzení byl určován podle rovnice:

$$\alpha = \frac{I(t)-I(i)}{I(f)-I(i)} \quad (3.3)$$

kde $I(i)$ je intenzita píku po předvytvrzení, $I(f)$ je intenzita po vytvrzení a $I(t)$ je intenzita v čase t . Pro měření pomocí Ramanovy spektroskopie byl použit argonový laser s vlnovou délkou 514,5 nm. Pík na 1610 cm^{-1} odpovídající vibraci C=C aromatického kruhu byl zvolen jako standard pro normování spektra při určování stupně vytvrzení, protože jeho intenzita se se stupněm vytvrzení nemění. Dále byl zvolen pík na 3065 cm^{-1} odpovídající vibraci C–H v oxiranovém kruhu, protože jeho intenzita v průběhu vytvrzování klesá v důsledku otevírání oxiranových kruhů. Pro monitorování procesu vytvrzování byl určen poměr (I_{1610}/I_{3065}). Tento poměr není přímo stupeň vytvrzení, ale souvisí se stupněm vytvrzení – stupeň vytvrzení roste, když roste také tento poměr. Ramanova a luminiscenční spektroskopie ukázaly dobrou korelaci výsledků. Navíc bylo zjištěno, že přítomnost uhlíkových nanočástic, při stejné době vytvrzování, zvýšila stupeň vytvrzení epoxidové pryskyřice v porovnání se stupněm vytvrzení čisté pryskyřice. Nanokompozit syntetizovaný s uhlíkovými nanočásticemi měl navíc výrazně vyšší rychlosti vytvrzování na začátku reakce.

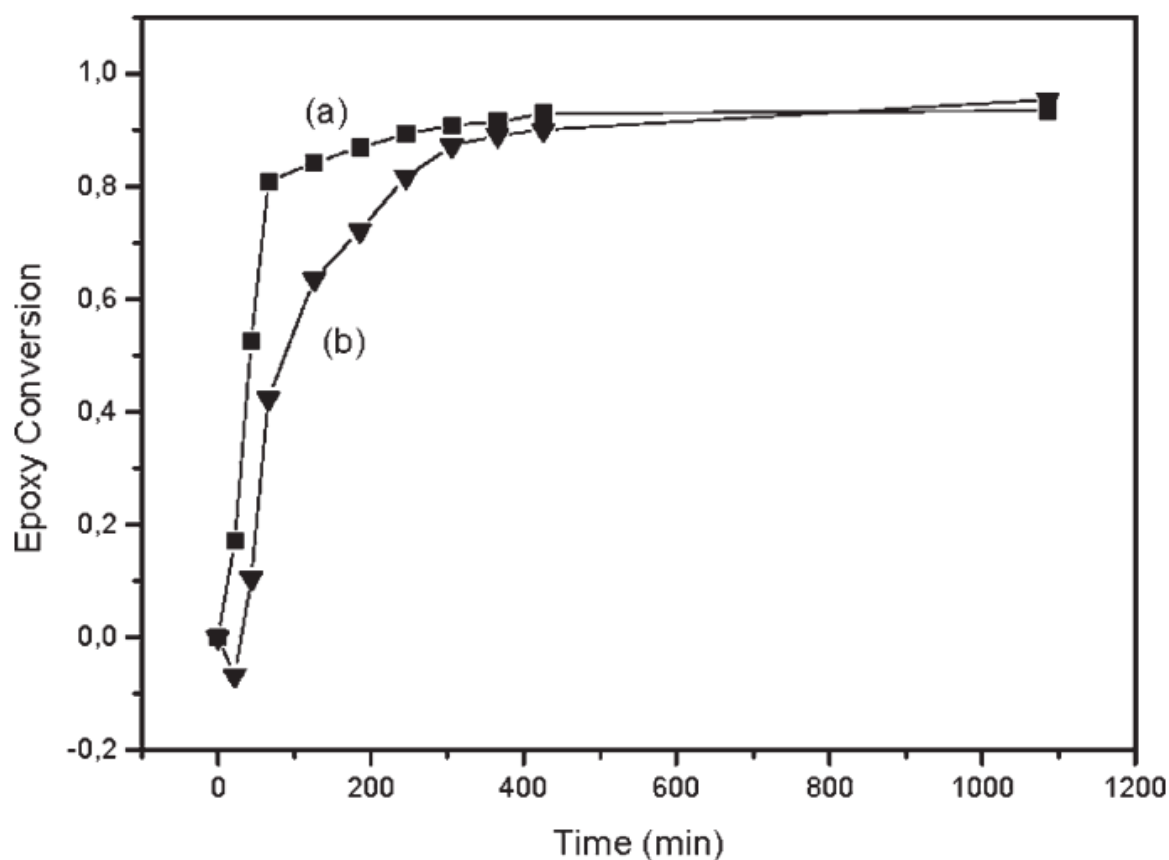
Studium vytvrzování epoxidových pryskyřic s příměsí uhlíkových nanočástic pomocí několika různých technik bylo diskutováno v [18]. Konkrétně se jednalo o tyto techniky: DSC, reometrii, dynamickou mechanickou analýzu (DMA), Ramanovu spektroskopii, FT-IR a luminiscenční spektroskopii. Bylo zjištěno, že při studiu určitého kroku vytvrzovací reakce je vždy některá z technik vhodnější než jiné. Zatímco obecně nejpoužívanější technikou je, kvůli své praktičnosti a množství zjišťovaných informací, DSC, důležitá a komplementární data, k těm poskytnutým DSC analýzou, mohou poskytnout i další techniky. Např. luminiscenční spektroskopie je velmi citlivá technika umožňující získat data, která nelze získat jinými technikami. Luminiscenci je vhodné použít v kombinaci s FT-IR, neboť FT-IR umožňuje snadno detekovat počátek vytvrzovací reakce, zatímco luminiscence je velmi citlivá pro monitorování finální reakce. Vytvrzovací reakci lze monitorovat také pomocí Ramanovy spektroskopie, nicméně měření mohou být ovlivněna fluorescencí, což je nevýhoda. Pomocí luminiscenční spektroskopie, Ramanovy spektroskopie a FT-IR lze navíc určit stupeň vytvrzení kompozitu během reakce. K tomu je však třeba vytvrzovat vzorek při různých časech i teplotách, a proto nejsou tyto techniky tak praktické jako DSC, která umožňuje vytvrzovací reakci analyzovat kontinuálně. Společně se často používají reometrie a DMA, protože reometr vyhodnocuje viskoelastické vlastnosti kompozitu do bodu gelace a DMA za bodem gelace. DMA se často uplatňuje také při určování teploty skelného přechodu polymerů, neboť je mnohem citlivější než DSC.

Luminiscenční spektroskopie byla použita pro studium tepelného (177 °C) vytvrzování prepregů v [57]. Prepregy tvořené epoxidovou pryskyřicí a skleněnými vlákny byly excitovány zářením o vlnové délce 290 nm. Pro monitorování síťovací reakce byl vybrán pík na 320 nm emisní vlnové délky, který odpovídá luminiscenci oxiranových kruhů, přičemž bylo využito poznatku,

že vlivem otevírání oxiranových kruhů během procesu vytvrzování dochází k poklesu intenzity luminiscence. Intenzita luminiscence píku na 320 nm byla následně použita v rovnici pro výpočet stupně konverze:

$$\alpha_I = \frac{(I_t - I_0)}{(I_\infty - I_0)} \quad (3.4)$$

kde I_t , I_0 a I_∞ jsou intenzity luminiscence píku na 320 nm v časech $t = t$, $t = 0$ a $t = \infty$.



Obr. 15. Závislost stupně konverze na době vytvrzování při 177 °C stanovená pomocí (a) FT-NIR a (b) luminiscenční spektroskopie [57].

Pro závislost stupně konverze na době vytvrzování (obr. 15) bylo určeno, že během prvních 20 min křivka klesá, což naznačuje probíhající gelaci systému. Ve druhé fázi (cca 20–60 min) probíhá velmi rychlá síťovací reakce a křivka strmě stoupá. Ve třetí fázi (60–300 min) se konverze zpomaluje a reakce začíná být kontrolována difúzně. V poslední fázi (od 300 min dále) se pak konverze stabilizuje. Zjištěné výsledky byly porovnány s měřeními získanými pomocí blízké infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-NIR). Pomocí

FT-NIR byly zaznamenány jednak větší změny v konverzi od začátku reakce do dosažení bodu gelace, ve kterém viskozita systému rapidně rostla až do dosažení efektivního nekonečna, a jednak malé změny, které probíhaly, dokud nenastala vitrifikace, kdy se reakce zastavila. Pomocí luminiscenční spektroskopie byly nejprve detekovány fyzikální změny v systému spojené s chemickou reakcí v bodu gelace, který byl kompatibilní s časem 7 min získaným od dodavatele prepregu. Následně, za bodem gelace, bylo možné detekovat chemickou reakci otevírání oxiranových kruhů. Stupeň konverze na konci reakce byl pro obě metody téměř totožný, proto bylo stanoveno, že FT-NIR i luminiscenční spektroskopii lze společně dobře použít pro studium procesu vytvrzování, a že obě metody umožňují získat kinetické parametry.

Titíž autoři zkoumali v [58] stejným způsobem další typ prepregu tvořeného epoxidovou pryskyřicí a skleněnými vlákny. V tomto případě byl pro výpočet stupně konverze podle rovnice (3.4) zvolen pík na 417 nm emisní vlnové délky, přičemž vzorky byly excitovány zářením o vlnové délce 360 nm. V průběhu vytvrzování byl navíc zaznamenán posun emisního maxima o 4 nm k delším vlnovým délkám, což bylo přisouzeno nárůstu viskozity systému. Výsledná závislost stupně konverze na době vytvrzování byla opět porovnána s výsledky získanými pomocí FT-NIR s dobrou shodou. Výhodou luminiscenční spektroskopie je, že vlivem vyšší citlivosti poskytuje více informací o změnách viskozity systému. Neboť je nárůst viskozity v počátku vytvrzovacího procesu malý, jsou pozorované změny stupně konverze, určené pomocí luminiscenční spektroskopie, menší. Jakmile dojde ke gelaci, která je charakteristická rychlým nárůstem viskozity, lze pozorovat i rychlý nárůst stupně konverze. Ve [58] se tedy potvrdily poznatky z [57], a to, že pomocí FT-NIR i luminiscenční spektroskopie lze monitorovat proces vytvrzování epoxidových prepregů a stanovit vybrané kinetické parametry.

Luminiscence oxiranových kruhů jako indikátor stavu vytvrzení bude využita i v této práci. Nicméně, na rozdíl od [17,57], 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.

4. 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.

K dosažení hlavního cíle je třeba splnit následující 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.

Prioritou doktorského studia taktéž bylo získání takových výsledků, které by byly publikovatelné v impaktovaných časopisech, a tedy srovnatelné s pracemi zahraničních odborných pracovišť.

5. ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

Pro dosažení stanovených cílů disertační práce byly využity následující vědecké metody:

Metoda experimentu byla jednou z nejdůležitějších metod pro naplnění stanovených cílů. Tato metoda byla použita pro měření luminiscence epoxidových pryskyřic během procesu vytvrzování, pro zjištění absorbance pryskyřice a pro naměření indexů lomu pryskyřice a tvrdidla.

Metoda analýzy byla použita pro analýzu naměřených luminiscenčních spekter. Ze spekter byla pomocí analýzy získána závislost stupně zesíťování epoxidových pryskyřic na čase.

Metoda syntézy se uplatnila při propojení poznatků získaných analýzou. Byl získán popis závislosti stupně zesíťování epoxidových pryskyřic na čase.

Metoda komparace byla použita pro porovnání vlastních výsledků a hypotéz s výsledky publikovanými dalšími autory.

Metoda indukce byla použita pro vyvození závěrů na základě získaných výsledků.

Metoda dedukce byla v práci uplatněna především pro ověření platnosti stanovených závěrů.

Výše popsané metody jsou běžnou součástí jakékoli vědecké činnosti a jejich platnost je velmi obecná, nicméně je požadováno jejich uvedení.

6. TEORETICKÝ RÁMEC

Pro popis kinetiky chemických reakcí a jejich modelování se běžně používají rovnice typu (2.4.1.1). První člen faktorizované funkce lze formulovat také jako:

$$f(T) = Z \exp\left(-\frac{w_0}{k_B T}\right) \quad (6.1)$$

což je obvyklý „arrheniovský“ popis [12,22,44–46], kde k_B je Boltzmannova konstanta. Druhý člen rovnice (2.4.1.1) lze vyjádřit pomocí rovnice (2.4.1.3) [16,36,38–40].

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:

$$dI = -Ik(t) dt \quad (6.2)$$

kde

$$k(t) = k_0 \exp(-bt) \quad (6.3)$$

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 τ je časová konstanta procesu.

Kinetika chemických reakcí je často popisována rovnicí (6.2) 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 (6.3)). 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. [17,57,61–64], nicméně není dále nijak aplikován. V práci je proto tento jev aplikován v širším rozsahu na popis celého procesu vytvrzování.

Rovnice (6.2) byla dále integrována a upravena:

$$\int_{I(0)}^{I(t)} \frac{dI}{I} = \int_0^t -k_0 \exp(-bt') dt' \quad (6.4)$$

$$\ln \frac{I(0)}{I(t)} = \frac{k_0}{b} [1 - \exp(-bt)] \quad (6.5)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left(\ln \frac{I(0)}{I(t)} \right) = \frac{k_0}{b} \quad (6.6)$$

$$\ln \frac{I(0)}{I(t)} = \frac{k_0}{b} \left[1 - \left(1 - bt + \frac{1}{2} b^2 t^2 - \dots \right) \right] \quad (6.7)$$

$$\ln \frac{I(0)}{I(t)} = k_0 t - \frac{1}{2} k_0 b t^2 + \dots \quad (6.8)$$

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 [17,57] 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.

7. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Následující kapitola nejprve popisuje přístroje použité k přípravě a měření vzorků. V druhé části kapitoly jsou pak charakterizovány vybrané epoxidové pryskyřice, jejichž kinetika byla studována, a způsob přípravy vzorků pro měření.

7.1 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 ± 1 °C a s maximální nastavitelnou teplotou 300 °C.

Veškerá fotoluminiscenční spektra byla měřena pomocí spektrofluorimetru PC1 (obr. 2) 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 [12,20,21,55,57,59,65].

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.

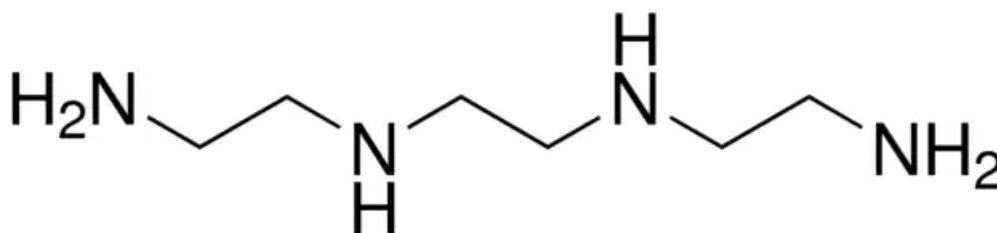
Indexy lomu pryskyřice SLIP-LG 100 a tvrdidla S-HG 130 byly měřeny pomocí elipsometru UVISEL 2 od firmy HORIBA ve standardní konfiguraci ve spolupráci s Fakultou chemickou VUT v Brně. Měření bylo provedeno v širokém spektrálním rozsahu mezi 200 a 800 nm. Vrstvy byly připraveny na mikroskopických sklíčkách. 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.

7.2 Materiály

Byly vybrány dvě komerčně dostupné epoxidové pryskyřice, a to EPOXY 1200 s tvrdidlem P11 od firmy Kittfort Praha s.r.o., a SLIP-LG 100 s tvrdidlem S-HG 130 od firmy GRM Systems s.r.o.

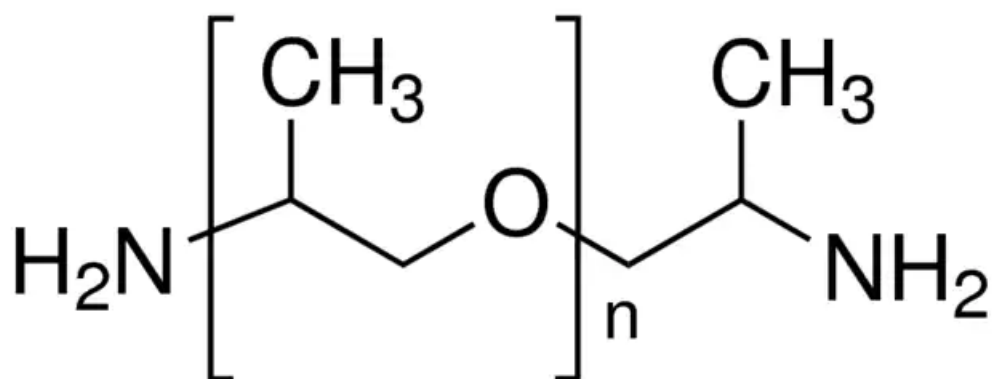
EPOXY 1200 je vysoce viskózní nažloutlá epoxidová pryskyřice na bázi bisfenolu A, s hustotou 1,00–1,18 g/cm³ a viskozitou 20000–80000 mPa·s při 25 °C. Tato pryskyřice je určena k lepení kovů, skla, dřeva a dalších materiálů. S pryskyřicí dodávané tvrdidlo P11 na bázi triethylentetraminu (obr. 16) má při 25 °C hustotu 0,98 g/cm³ a viskozitu 30 mPa·s. Hmotnostní poměr míchání pryskyřice a tvrdidla doporučený výrobcem je 100:6,5. Další informace lze nalézt v [66].



Obr. 16. Triethylentetramin [67].

SLIP-LG 100 je nízkoviskózní, vysoce transparentní, laminační epoxidová pryskyřice na bázi bisfenolu A, s hustotou 1,13 g/cm³ a viskozitou 9000–11000 mPa·s při 25 °C. Tato pryskyřice umožňuje odlévání i velmi silných vrstev a zalévání předmětů. S-HG 130 je velmi pomalé polyetherické tvrdidlo na bázi polyoxipropylendiaminu (obr. 17), s hustotou 0,96–0,98 g/cm³ 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 [68].

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 – nanášena 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.



Obr. 17. Poly(propylen glykol) bis(2-aminopropyl ether) označovaný také polyoxipropylendiamin [69].

Vzorky směsi pryskyřice EPOXY 1200 a tvrdidla P11 byly umístěny do temperační komory se stabilizovanou teplotou a po určitých časových intervalech (15 minut) byly měřeny intenzity fotoluminiscence v uspořádání na odraz. Měření bylo provedeno pro vzorky vytvrzované při šesti různých teplotách: 9 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 70 °C a 80 °C.

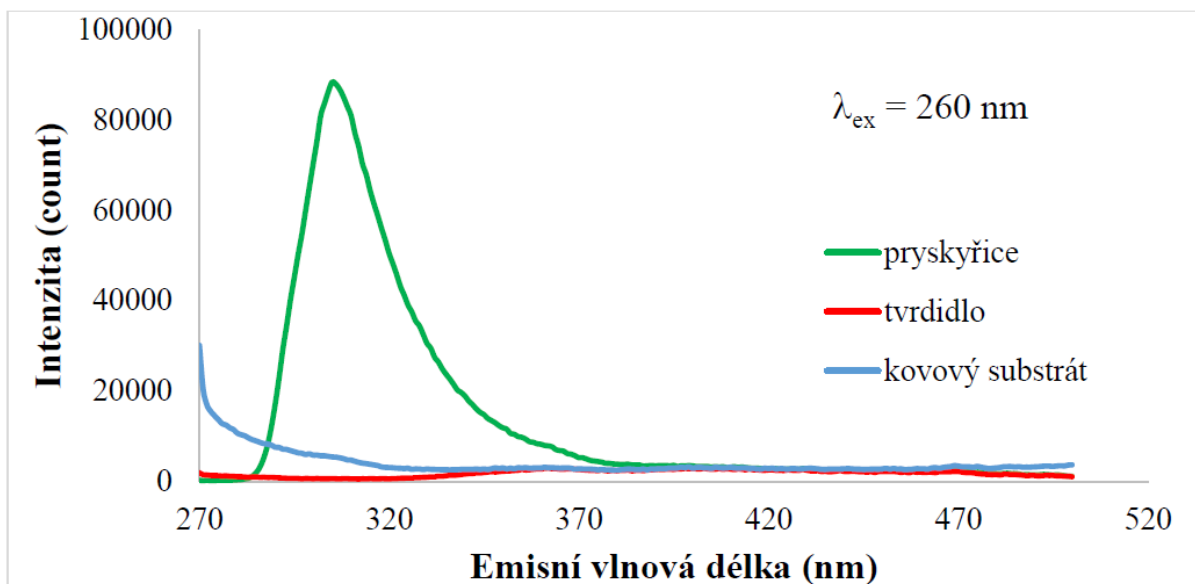
Vzorky směsi pryskyřice SLIP-LG 100 a tvrdidla S-HG 130 byly umístěny rovnou do měřicí komory, která byla položena na magnetickém míchadle s ohřevem. Měření intenzity fotoluminiscence bylo opět provedeno v uspořádání na odraz, a to pro vzorky vytvrzované při teplotách: 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C a 80 °C.

8. MĚŘENÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ

V následující kapitole jsou popsána provedená měření, analyzována získaná data a diskutovány výsledky. První podkapitola popisuje kinetiku vytvrzování epoxidové pryskyřice EPOXY 1200 a vytvořený matematický model, který umožňuje odhadnout dobu vytvrzení. Druhá podkapitola se zabývá možným vysvětlením jevu navýšení toku fotoluminiscenčního záření v počátku vytvrzovací reakce. Tento jev byl zaznamenán u několika autorů bez vysvětlení příčiny. Tento jev zabraňuje predikci parametrů vytvrzovacího procesu.

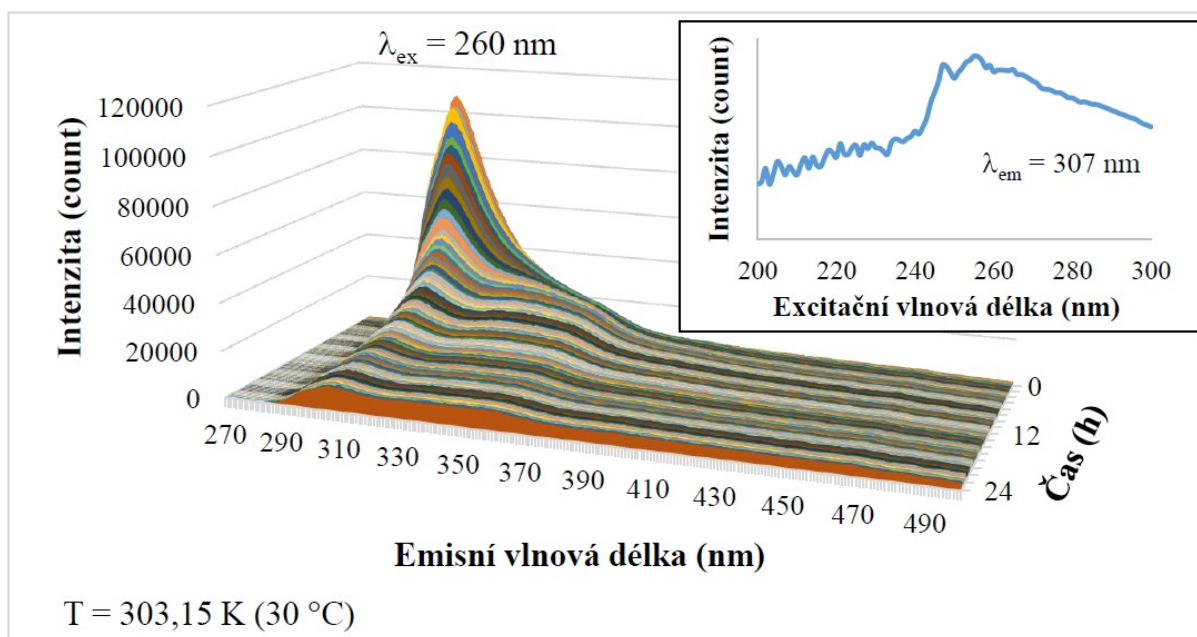
8.1 Kinetika vytvrzování epoxidové pryskyřice EPOXY 1200

Pro ověření předpokladu, že fotoluminiscenční odezva vzorku je dána epoxidovou složkou, byla nejprve naměřena spektra jednotlivých komponent zkoumaného vzorku. Na obr. 18 jsou porovnána emisní spektra samotné pryskyřice, tvrdidla (vytvrzovacího činidla) a kovového substrátu. Lze vidět, že detekovaný zářivý tok je primárně tvořen samotnou pryskyřicí a nikoli tvrdidlem nebo substrátem.



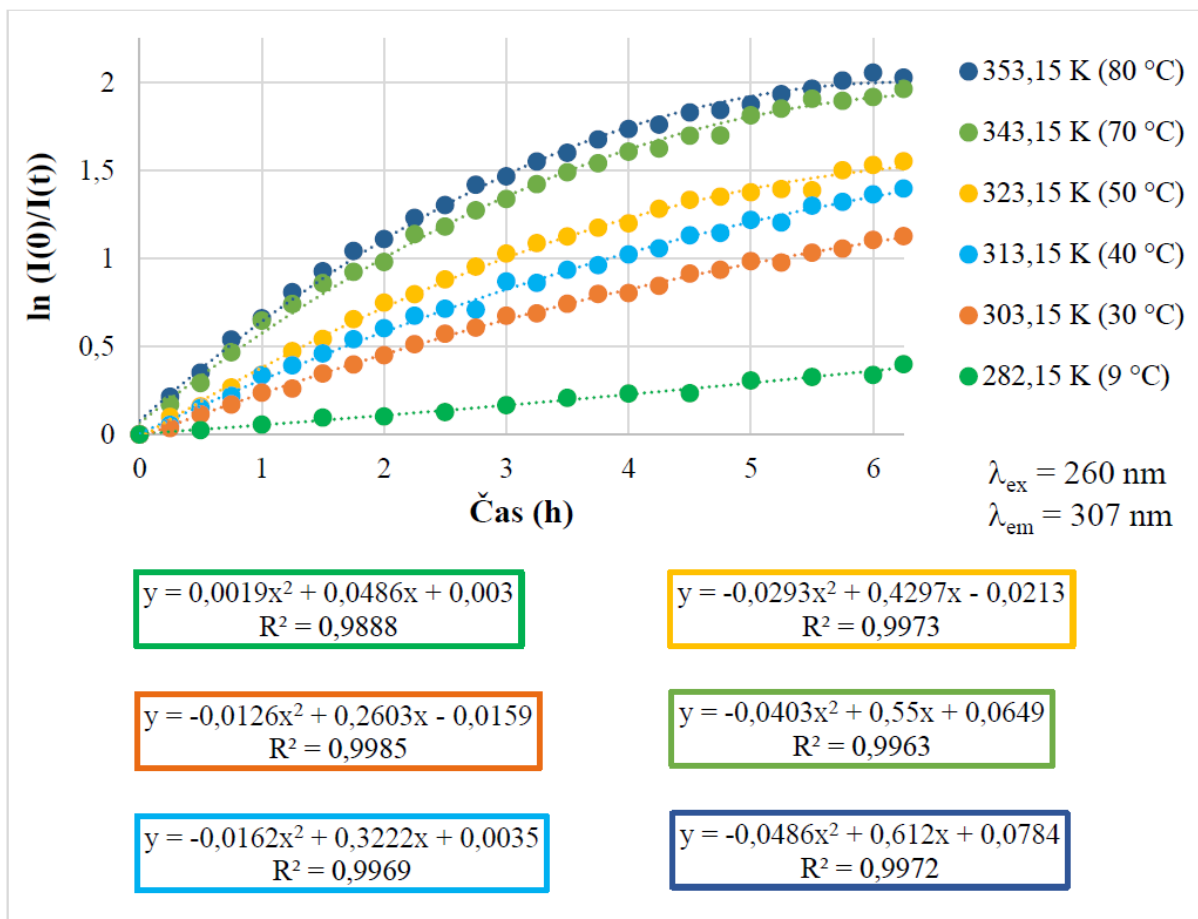
Obr. 18. Fotoluminiscenční spektra materiálů (kovového substrátu, tvrdidla P11 a pryskyřice EPOXY 1200) naměřená při excitační vlnové délce 260 nm.

Na obr. 19 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 [57]. Excitační spektrum samotné pryskyřice pro $\lambda_{em} = 307$ nm (na obr. 19 vpravo nahoře) ukazuje, že maximální intenzita fotoluminiscence se nachází v oblasti kolem $\lambda_{ex} = 260$ nm a lze tedy usuzovat, že excitační vlnová délka pro měření emisních spekter byla zvolena vhodně.



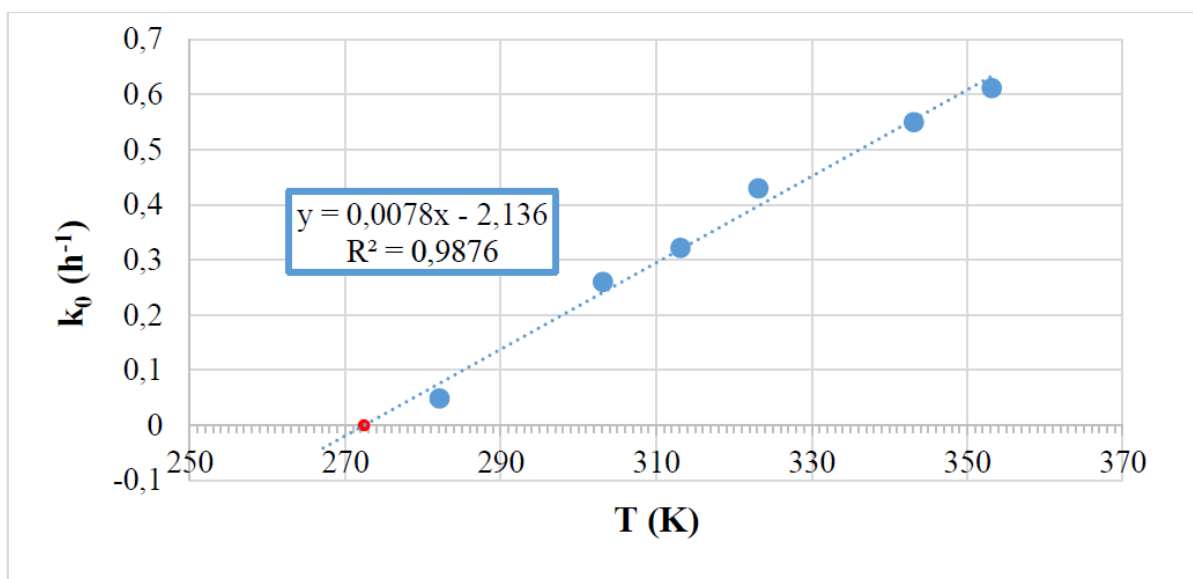
Obr. 19. Závislost intenzity fotoluminiscence směsi pryskyřice EPOXY 1200 na čase pro různé vlnové délky při konstantní excitační vlnové délce 260 nm při teplotě 30 °C. V pravém horním rohu je znázorněno excitační spektrum pryskyřice pro emisní vlnovou délku 307 nm, která odpovídá luminiscenci oxiranových kruhů.

Pro každou měřenou teplotu byly hodnoty fotoluminiscenčních intenzit odpovídajících píku na $\lambda_{em} = 307$ nm normovány (levá strana rovnice (6.8)) 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 (6.8). Výsledné závislosti spolu s rovnicemi proložených kvadratických polynomů jsou zobrazeny na obr. 20.



Obr. 20. 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 (6.8).

Doba úplného vytvrzení pryskyřice závisí na teplotě, při které je vytvrzována, na koncentraci vytvrzovacího činidla, na technologických podmínkách zamíchání a na obsahu aditiv a plniv. 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 (6.2) 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 (6.3) 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 (6.8) lze z rovnic kvadratických polynomů na obr. 20 získat závislost k_0 na termodynamické teplotě T . Tato závislost je zobrazena na obr. 21. Daty byla proložena přímkou 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. 21. Závislost rychlostní konstanty k_0 směsi pryskyřice EPOXY 1200 na termodynamické teplotě T . Červeným bodem je znázorněna odhadnutá teplota $T = 272,5 \text{ K}$ ($-0,7 \text{ }^\circ\text{C}$), při které $k_0 = 0$.

Pro průběh síťovací reakce je nutné, aby se molekuly tvrdidla difúzí dostaly k polohám oxiranového kruhu na epoxidových molekulách. Molekuly tvrdidla musí být navíc vhodně natočeny, aby mohl nastat kvantový jev tvorby chemické vazby. Protože všechny molekuly vibrují, musí malá molekula tvrdidla překonat určitou potenciální bariéru, která tomuto přiblížení brání. Pro popis chemických vlastností závislých na teplotě se často používá Arrheniův vztah [16,36,38–40]:

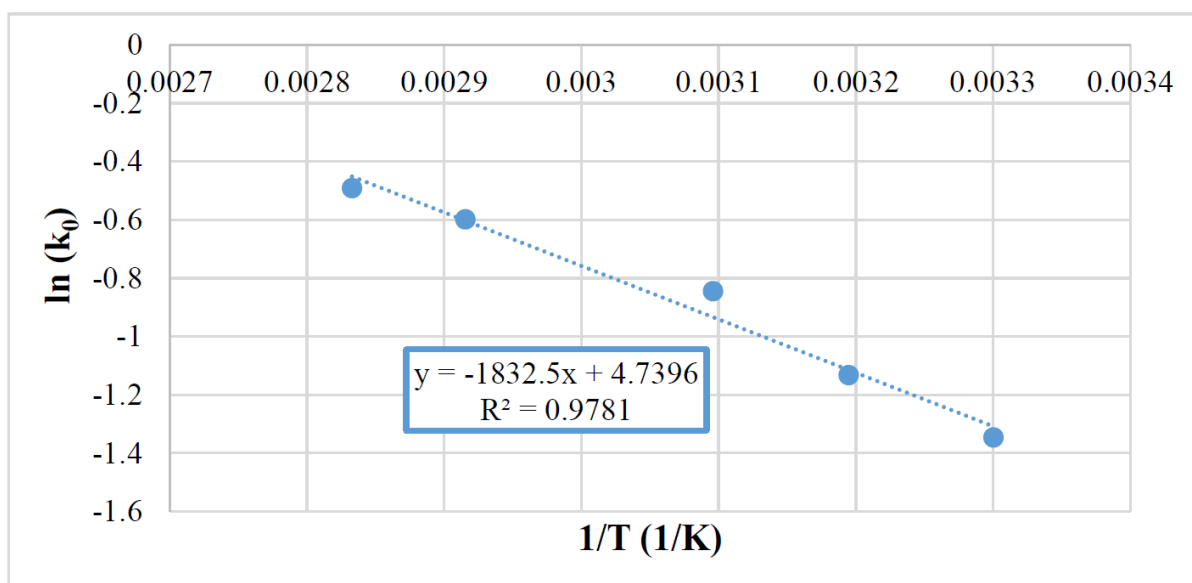
$$k_0 = A \exp\left(-\frac{w_0}{k_B T}\right) \quad (8.1.1)$$

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

$$\ln k_0 = \ln A - \frac{w_0}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad (8.1.2)$$

Pomocí rovnice (8.1.2) a dat na obr. 22 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 [30] probíhajících během procesu vytvrzování lze určit pomocí DSC, přičemž tato energie se obvykle pohybuje v rozsahu od 50

do $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [16,29,36,45,46,56]. Pro srovnání: součin k_B a T je pro teplotu $293,15 \text{ K}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) přibližně 25 meV ($2,41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).



Obr. 22. 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 (6.8) a dat z obr. 20 lze určit jak hodnoty k_0 , tak hodnoty b pro odpovídající teploty vytvrzování. Dále je vhodné zavést časovou konstantu procesu $\tau = 1/b$, což je čas, za který měřená intenzita záření poklesne e -krát¹. Podstatné je zjistit, kdy bude proces v $(q \times 100) \%$ stupně vytvrzení. V rovnici (6.6) 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 (6.5) vychází podmínka:

$$q \frac{k_0}{b} = \frac{k_0}{b} [1 - \exp(-bt_q)] \quad (8.1.3)$$

kterou lze upravit do tvaru:

$$t_q = -\tau \ln(1 - q) \quad (8.1.4)$$

¹ e je Eulerovo číslo

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 τ , přičemž jedno τ odpovídá času $t_{63\%}$, kdy proces vytvrzování dosáhne 63 % svého trvání.

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

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

Pro zjištění veličin k_0 a τ 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 τ , a tudíž i času t_q .

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

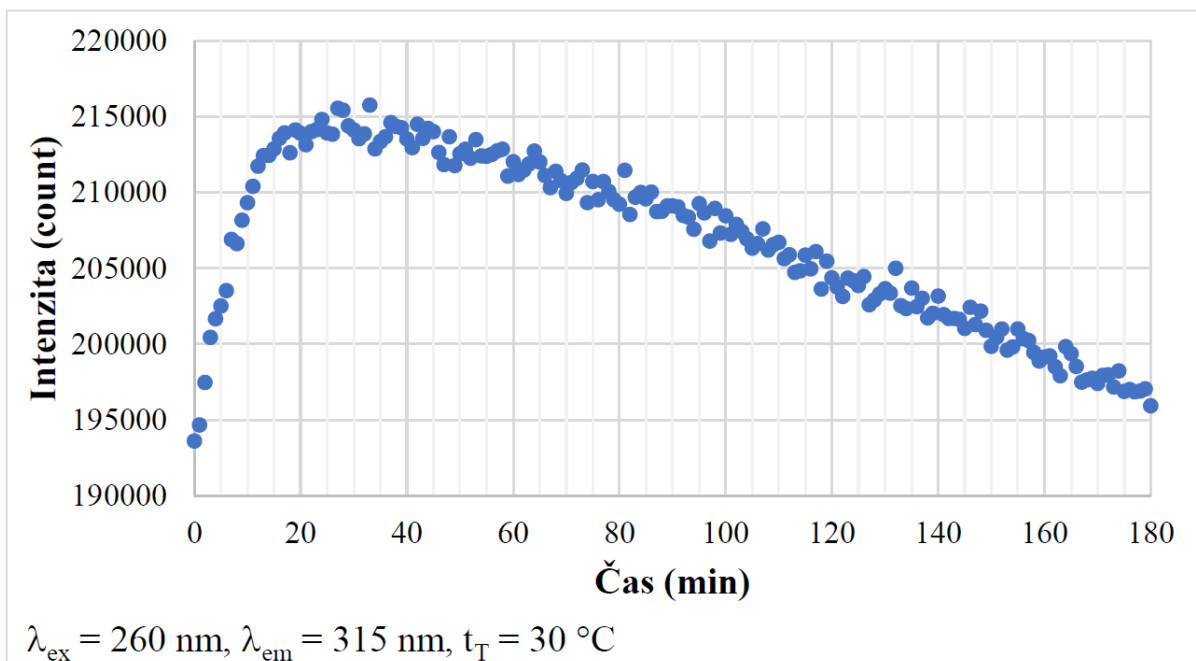
V předcházející podkapitole byla ukázána možnost aplikace luminiscenční spektroskopie pro zjišťování některých technologických parametrů vytvrzování epoxidových pryskyřic. V případě, že bude použit epoxidový systém s vyšším objemovým zlomkem tvrdidla, uvedené postupy nelze použít z důvodu počátečního navýšení toku fotoluminiscenčního záření (viz obr. 23). 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.

Navýšení toku fotoluminiscenčního záření v samém počátku vytvrzovací reakce, po zamíchání vytvrzovacího činidla do epoxidové směsi, již bylo dokumentováno v několika článcích [17,54,58], 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.

Situace je ovšem naprosto odlišná v případech, kdy síťovací reakce probíhá za pokojové teploty nebo kdy je objem vytvrzovacího činidla velký. V tomto případě již počáteční navýšení zářivého toku má podstatný vliv na odhad kinetických parametrů a je nutno říci, že v této situaci nelze odhady vůbec

provádět. Je nutno počkat, až výše uvedený jev skončí a luminiscence je řízena již probíhající chemickou reakcí, která vytváří molekulární síť. U pryskyřice EPOXY 1200 se tento jev neobjevuje, a lze tak přímo určit nejen aktivační energii procesu otevírání oxiranových kruhů, ale také teplotu pro zastavení probíhající reakce, a odhadnout dobu pro manipulaci s výrobkem. 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. 23, experimentálně zřejmé a skutečné.



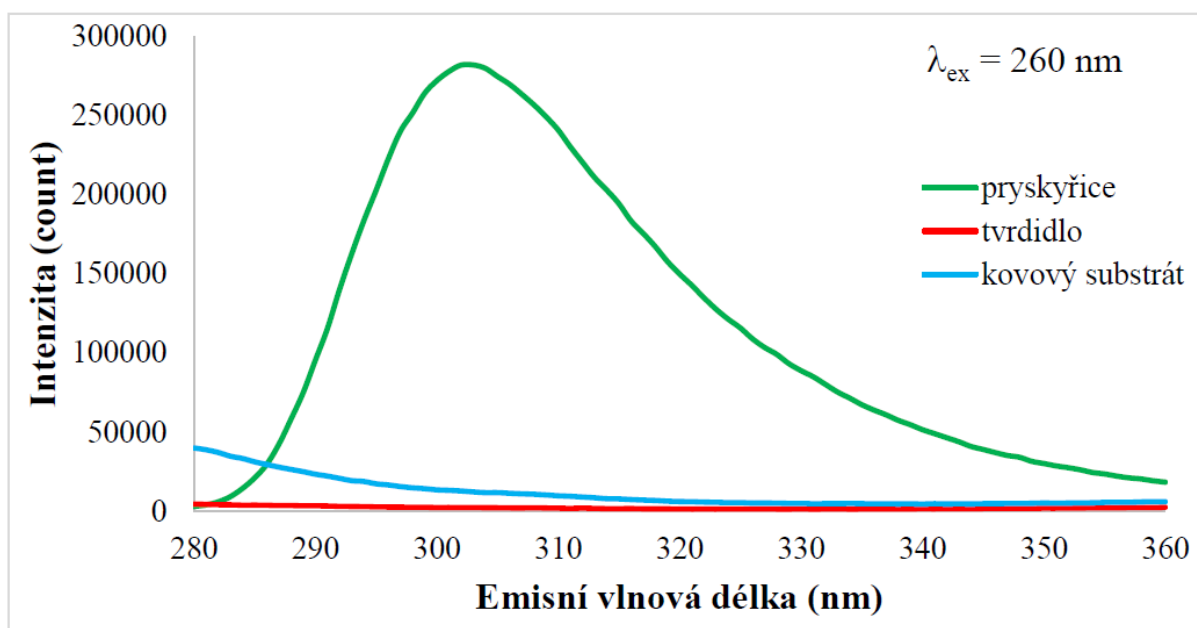
Obr. 23. Závislost zářivého toku směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro emisní vlnovou délku 315 nm.

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 [70]. Proto byla tato hypotéza zamítnuta. Navíc je známo, že chemiluminiscence je výrazně spojena s oxidačními reakcemi [1,2], které zde neprobíhají.

Pokud je využit poznatek, že k jevu dochází v případě přidání relativně velkého objemu vytvrzovacího činidla, nabízí se fyzikální vysvětlení navýšení toku fotoluminiscenčního záření. 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. Koeficient reflektance lze popsat pomocí Fresnelových vzorců [71]. 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.

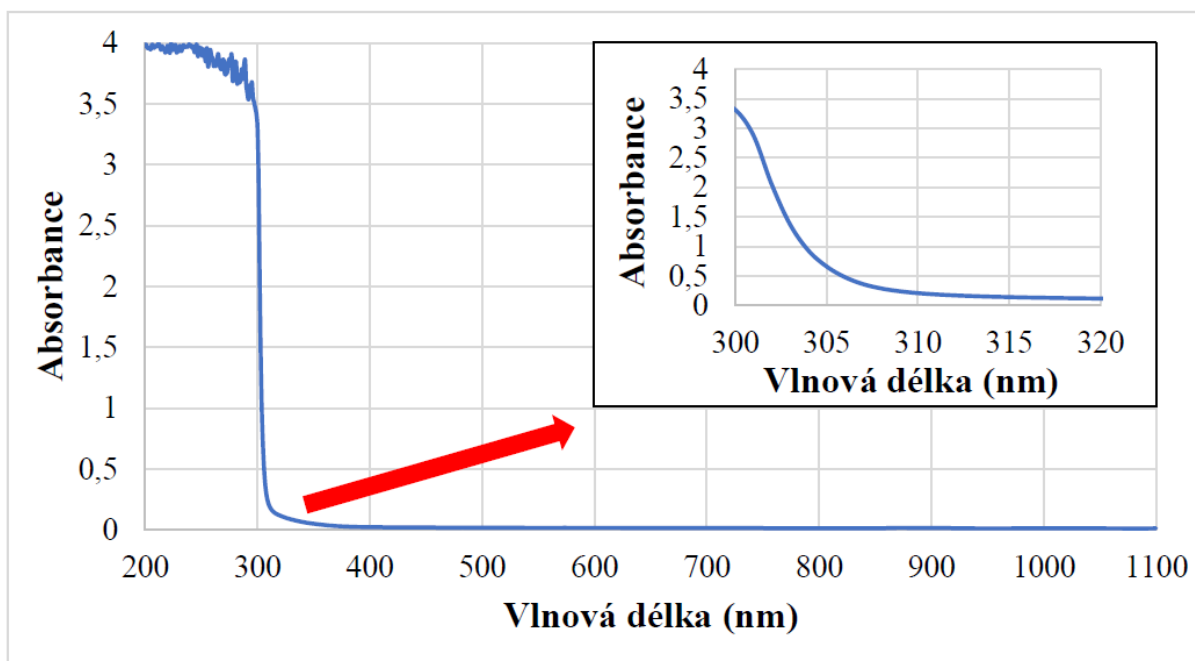
Oxiranový kruh se chová při buzení vlnovou délkou $\lambda_{\text{ex}} = 260$ nm obvyklým způsobem. Výsledné emisní spektrum pryskyřice, tvrdidla a kovového substrátu je zobrazeno na obr. 24.



Obr. 24. Fotoluminiscenční spektra materiálů (pryskyřice SLIP-LG 100, tvrdidla S-HG 130 a kovového substrátu) naměřená při excitační vlnové délce 260 nm.

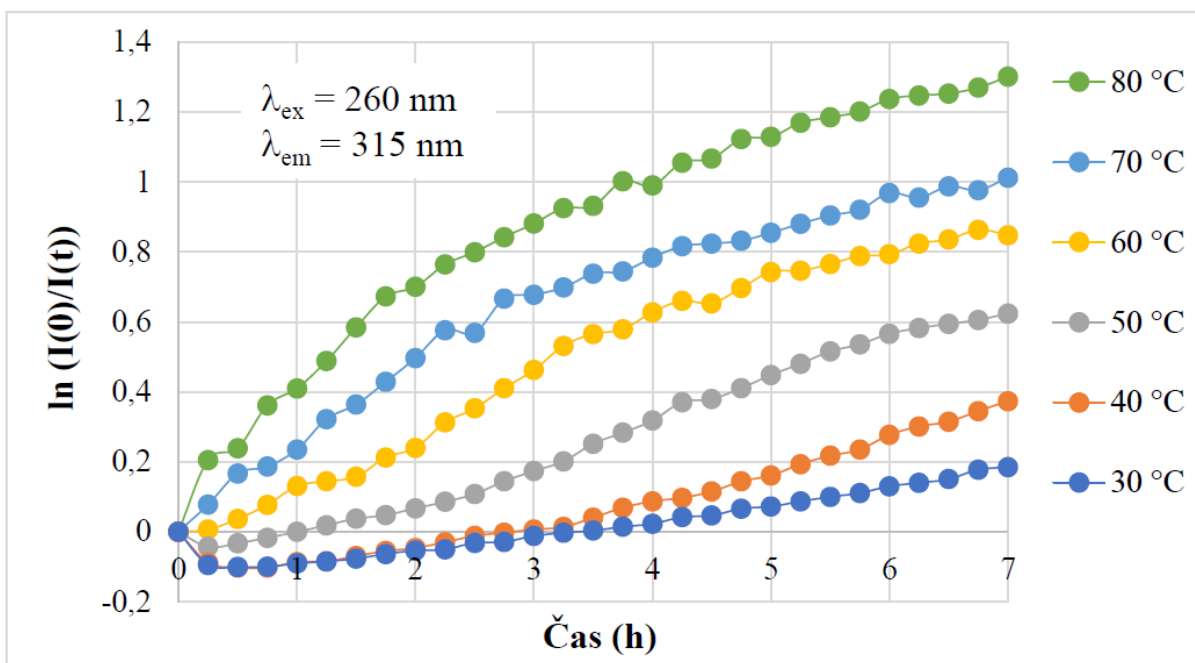
Lze vidět, že v okolí emisního maxima oxiranového kruhu $\lambda_{\text{em}} = 303$ nm [57] je fotoluminiscence této molekulární skupiny dominantní. Tvrdidlo a podložka vykazují zanedbatelný příspěvek k toku luminiscenčního záření. V této oblasti spektra, nicméně, dochází k výrazné absorpci záření, jak lze vidět na obr. 25.

Proto byla pro detekci zvolena vlnová délka 315 nm, která je dostatečně daleko od absorpční hrany studované epoxidové pryskyřice.

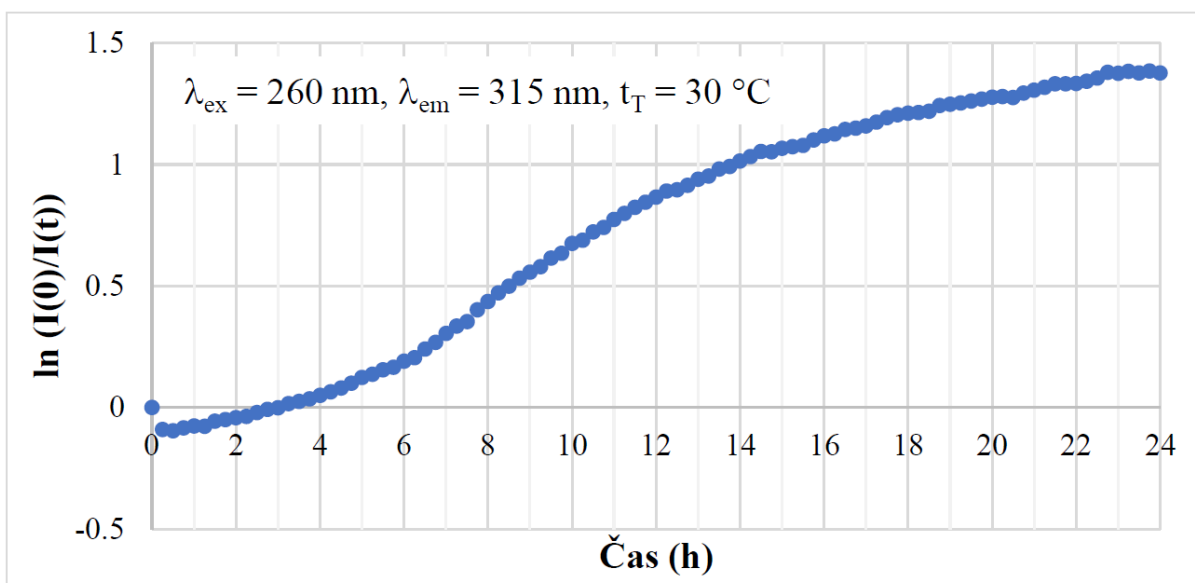


Obr. 25. Závislost absorbance epoxidové pryskyřice SLIP-LG 100 na vlnové délce.

Standardní metody normování vyžadují znalost hodnoty sledované veličiny po skončení celé reakce, což může být teoreticky nekonečno, ale prakticky velmi dlouhá doba – až dny při pokojové teplotě. Jelikož cílem je predikce kinetiky vytvrzování epoxidového systému 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 6 a podkapitole 8.1. Výsledky měření pro různé teploty izotermálního síťování jsou uvedeny na obr. 26. Na obr. 27 je pak znázorněn průběh fotoluminiscenčního signálu při vytvrzování po dobu 24 hodin při teplotě 30 °C.



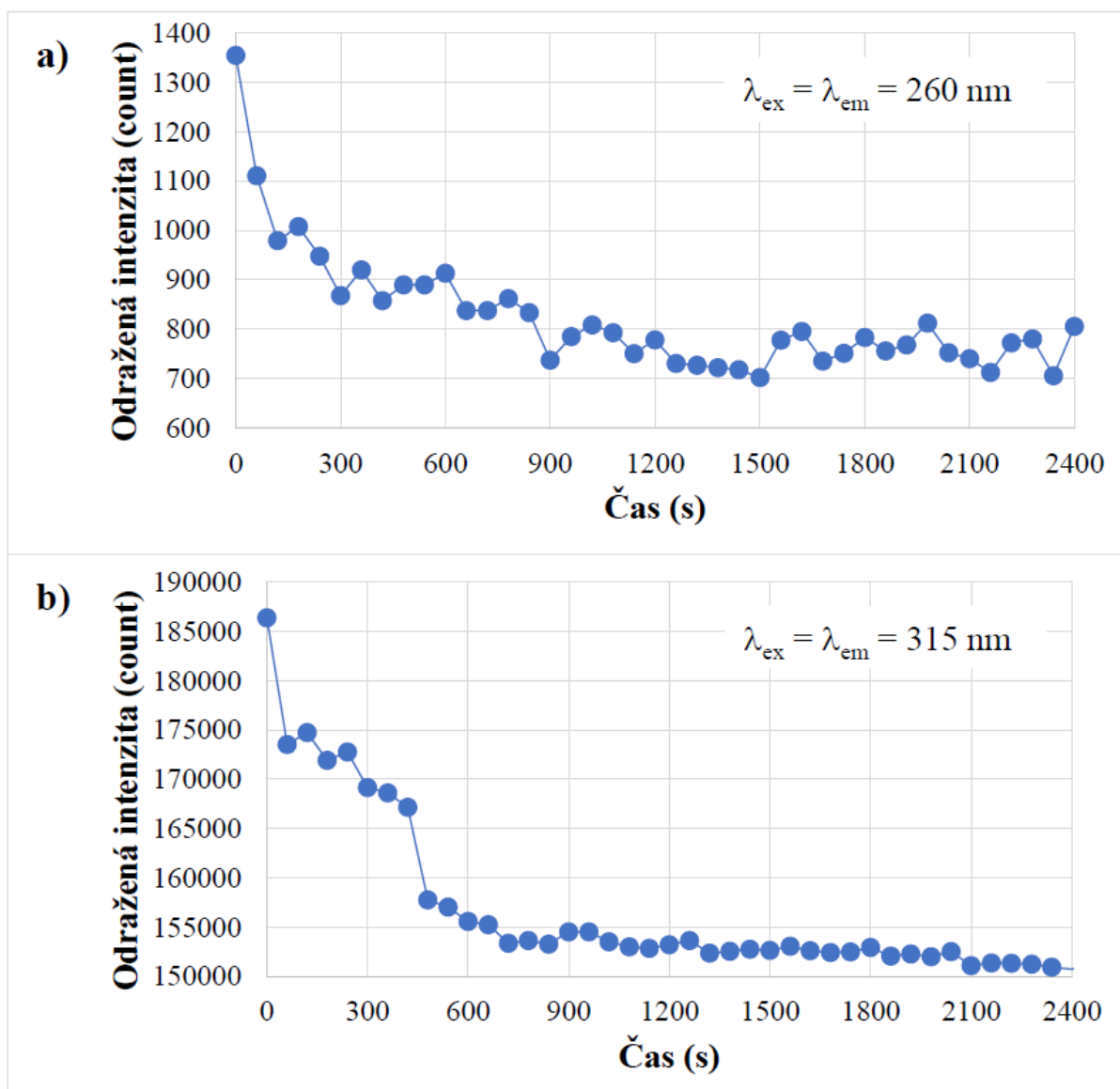
Obr. 26. Závislosti logaritmu normovaného zářivého toku ($\lambda_{em} = 315 \text{ nm}$) směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro různé teploty vytvrzování.



Obr. 27. Průběh logaritmu normovaného zářivého toku ($\lambda_{em} = 315 \text{ nm}$) směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro teplotu 30 °C .

Na obr. 26 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). Jinými slovy, více excitačního záření projde do materiálu, a to také vede k navýšení toku fotoluminiscenčního záření. Na obr. 28 je naměřena závislost reflektance na čase pro zvolenou excitační vlnovou délku $\lambda_{ex} = 260 \text{ nm}$

a pro zvolenou emisní vlnovou délku $\lambda_{em} = 315$ nm. Z obou grafů plyne pokles reflektance v počátku procesu vytvrzování, a tedy pokles indexu lomu.



Obr. 28. a) Závislost odraženého toku záření směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro $\lambda_{ex} = 260$ nm. b) Závislost odraženého toku záření směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro $\lambda_{em} = 315$ nm.

Změna indexu lomu epoxidových pryskyřic během síťovací reakce je studována za účelem zjištění stupně vytvrzení např. v [22,72,73]. Ve všech člancích 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 [22], kde je navíc ukázán zřetelný pokles indexu lomu v počátečních fázích (cca prvních 30 min) reakce.

Pro reflektanci pro kolmý dopad a nepolarizované světlo lze z Fresnelových vzorců [71] psát:

$$R = \left| \frac{n_{\text{materiál}} - n_{\text{vzduch}}}{n_{\text{materiál}} + n_{\text{vzduch}}} \right|^2 \quad (8.2.1)$$

kde n_{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 [74], a to:

$$n_{\text{materiál}} = \phi_1 n_1 + \phi_2 n_2 \quad (8.2.2)$$

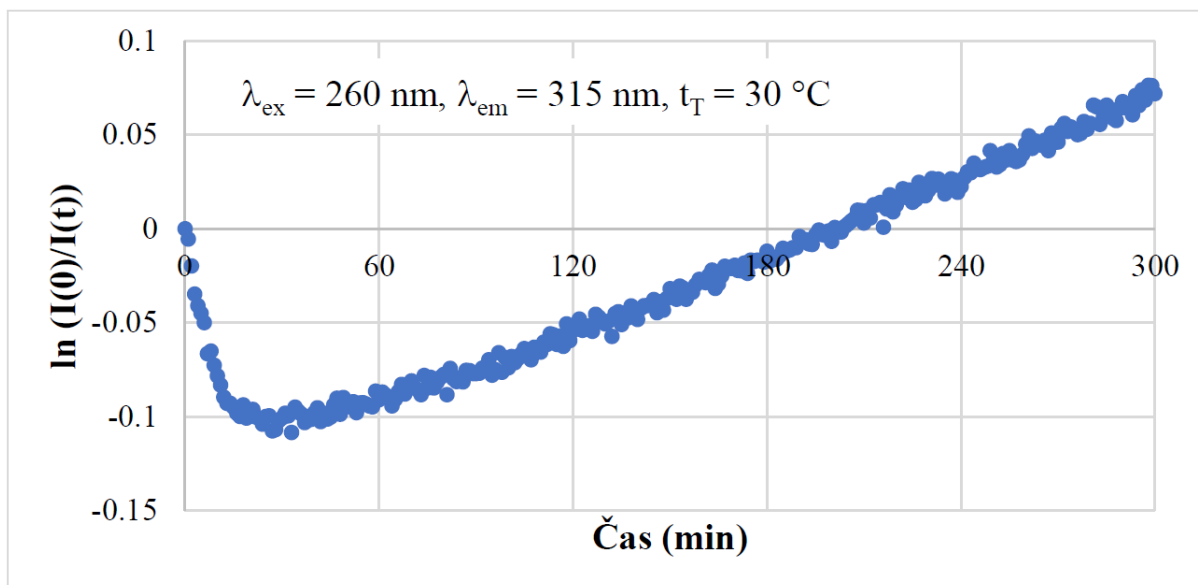
kde n_1, n_2 jsou indexy lomu a ϕ_1, ϕ_2 jsou objemové zlomky obou smíchaných látek.

Objemové zlomky ϕ_1 a ϕ_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 hmotnostní poměr 100:30 nebo 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 (8.2.1), 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. 23 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. Jinými slovy, je třeba určit jaké jsou časové parametry tohoto fyzikálního jevu, a kdy jej lze zanedbat. Cílem tedy je určit časové konstanty procesů probíhajících v počáteční fázi vytvrzovací reakce. Lze vyjít z fenomenologického popisu počáteční křivky podle závislosti na obr. 29.



Obr. 29. Závislost logaritmu normovaného zářivého toku ($\lambda_{em} = 315 \text{ nm}$) směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro teplotu $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Z obr. 29 je zřejmé, že celý proces lze popsat dvěma dílčími procesy vyjádřenými jako:

$$dI = -k_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) I dt + k_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) I dt \quad (8.2.3)$$

kde k_0 je rychlostní konstanta procesu vytvrzování, a tedy snižování počtu oxiranových kruhů, a τ_0 je časová konstanta tohoto procesu. Tento člen rovnice (8.2.3) popisuje pokles luminiscenčního toku záření. Druhý člen rovnice (8.2.3) popisuje zvyšování luminiscenčního toku, který souvisí s poklesem reflektance na rozhraní materiál-vzduch, a k_1 a τ_1 jsou konstanty odpovídající tomuto procesu.

Z rovnice (8.2.3) lze po integraci (separace proměnných) a úpravě získat tvar:

$$\ln\left(\frac{I(0)}{I(t)}\right) = k_0 \tau_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right)\right] - k_1 \tau_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\right] \quad (8.2.4)$$

přičemž z experimentu plyne, že $\tau_1 \ll \tau_0$. Jak lze vidět na obr. 27, τ_0 se pohybuje v řádech tisíců až deseti tisíců sekund. Oproti tomu, τ_1 se pohybuje v desítkách až stovkách sekund (viz obr. 29).

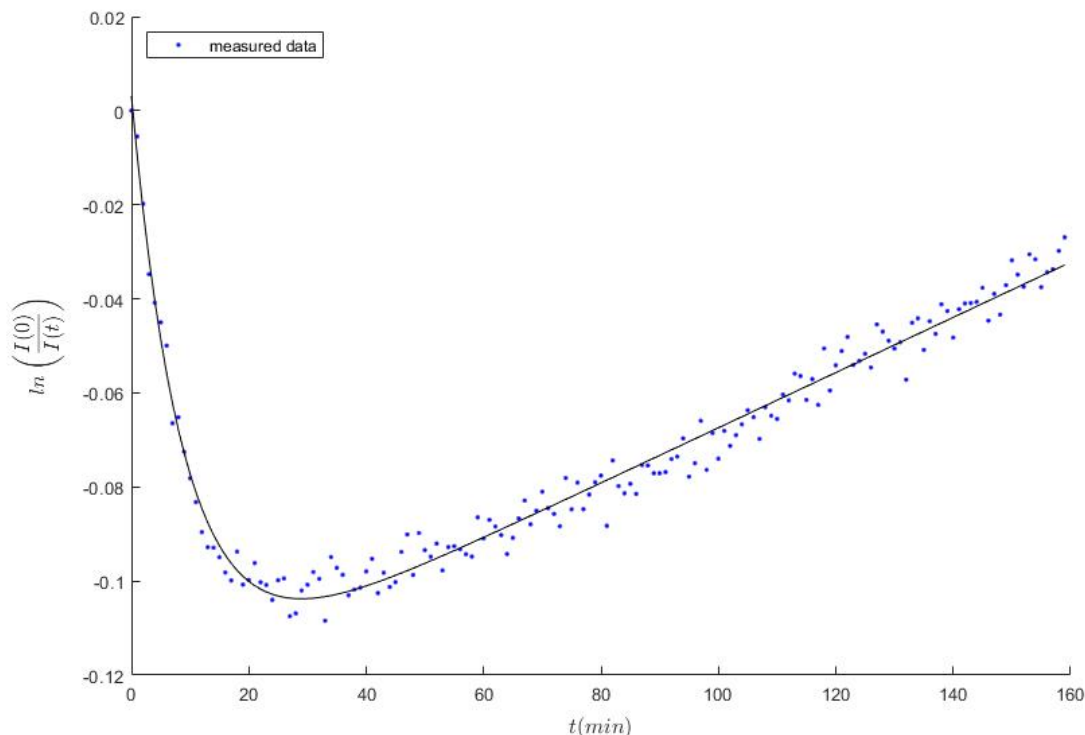
Z výše uvedených rovnic lze matematickými úpravami získat vzorce pro výpočet významných časových intervalů. Čas dosažení minima t_{\min} lze vyjádřit jako:

$$t_{\min} = \frac{\ln(k_1/k_0)}{1/\tau_1 - 1/\tau_0} \quad (8.2.5)$$

zatímco čas pro průchod nulou t_0 lze popsat jako:

$$\tau_0 \cong \tau_1 \frac{k_1}{k_0} \quad (8.2.6)$$

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. 30, kde jsou data naměřená pro teplotu 30 °C proložena navrženým matematickým modelem v softwaru 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. Na druhou stranu, hodnoty odhadu veličiny τ_0 nelze brát experimentálně vážně, jelikož byla použita příliš malá část časové řady popisující celý proces, který je charakterizovaný právě tímto časem τ_0 (proces vytvrzování). Toto je, nicméně, matematický problém, který je z hlediska charakterizace procesu s časem τ_1 nedůležitý.



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

Zpracováním naměřených dat z obr. 26 v softwaru MATLAB byly získány odhady časové konstanty τ_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
τ_1 (min)	17 ± 2	15 ± 2	7 ± 2	4 ± 2	–	–

Pro odhad doby, kdy je proces navýšování luminiscenčního toku ukončen, a lze tedy použít matematický model (uvedený v kapitole 6 a podkapitole 8.1) pro určení rychlostní konstanty, aktivační energie procesu, případně odhad doby ukončení vytvrzování z počátečních měření, je třeba vyjít z nejistot měření luminiscenčního toku záření. 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 τ_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.

9. 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. [17,57]. 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, např. v automobilovém, leteckém a lodním průmyslu, v elektrotechnice, optoelektronice a v bezpečnostním průmyslu. V těchto oblastech se využívají samostatně nebo ve formě kompozitů, které jsou kromě pryskyřice obvykle tvořeny vlákny nebo textilními strukturami na bázi skleněných, uhlíkových nebo aramidových vláken a podobně.

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] PELANT, Ivan a Jan VALENTA. *Luminescence doma, v přírodě a v laboratoři*. Praha: Academia, 2014. Průhledy (Academia). ISBN 978-80-200-2394-0.
- [6] ALBANI, Jihad R. *Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy*. Ames: Blackwell Science, 2007. ISBN 978-1-4051-3891-8.
- [7] Schematic Diagram for PC1. In: *ISS* [online]. [cit. 2022-07-02]. Dostupné z: <https://iss.com/fluorescence/instruments/pc1.html>
- [8] JAMESON, David M. a Ewald TERPETSCHNIG. *ISS Technical Notes – Fluorescence: Basic Instrumentation*. Champaign, Illinois, 2006.
- [9] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [10] KOLTZENBURG, Sebastian, Michael MASKOS a Oskar NUYKEN. *Polymer Chemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017. ISBN 978-3-662-49277-2.
- [11] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [12] GALLOT-LAVALLÉE, O., G. TEYSSÉDRE, 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

- [13] 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
- [14] 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
- [15] 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
- [16] 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
- [17] 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
- [18] 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
- [19] 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

- [20] 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
- [21] 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
- [22] 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
- [23] 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
- [24] KELLY, Anton a Carl ZWEBEN. *Comprehensive Composite Materials*. New York: Elsevier, 2000. ISBN 978-0-08-042993-9.
- [25] LIDAŘÍK, Miloslav. *Epoxidové pryskyřice*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1983.
- [26] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [27] GUM, Wilson F., Wolfram RIESE a Henri ULRICH, ed. *Reaction Polymers*. Mnichov: Carl Hansen Verlag, 1992. ISBN 3-446-15690-9.
- [28] DUŠEK, Karel, ed. *Advances in Polymer Science: Epoxy Resins and Composites IV*. Berlín: Akademie-Verlag Berlin, 1987. ISBN 3-05-500288-1.

- [29] MCCOY, John D., Windy B. ANCIPINK, 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
- [30] 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
- [31] MARK, James E., ed. *Physical properties of polymers handbook*. Woodbury, New York: AIP Press, 1996. ISBN 1-56396-295-0.
- [32] VIDIL, Thomas, François TOURNILHAC, Simone MUSSO, Agathe ROBISSON a Ludwik LEIBLER. Control of reactions and network structures of epoxy thermosets. *Progress in Polymer Science* [online]. 2016, **62**, 126-179 [cit. 2022-10-14]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.06.003
- [33] LANGE, J, N ALTMANN, C.T KELLY a P.J HALLEY. Understanding vitrification during cure of epoxy resins using dynamic scanning calorimetry and rheological techniques. *Polymer* [online]. 2000, **41**(15), 5949-5955 [cit. 2022-10-14]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(99)00758-2
- [34] SALLA, Josep M. a Xavier RAMIS. Comparative study of the cure kinetics of an unsaturated polyester resin using different procedures. *Polymer Engineering & Science* [online]. 1996, **36**(6), 835-851 [cit. 2022-10-29]. ISSN 0032-3888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.10471
- [35] MARTÍN, J.L., A. CADENATO a J.M. SALLA. Comparative studies on the non-isothermal DSC curing kinetics of an unsaturated polyester resin using free radicals and empirical models. *Thermochimica Acta* [online]. 1997, **306**(1-2), 115-126 [cit. 2022-10-29]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/S0040-6031(97)00311-0
- [36] 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

- [37] SANKHLA, Sangeeta, Santoshi MOHANTA, Karthika K NAMBOOTHIRI, Raghu Raja Pandiyan KUPPUSAMY a Swati NEOGI. Altered rheokinetic and mechanical behavior of anhydride cured epoxy resin due to addition of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* [online]. 2021, **2** [cit. 2022-10-29]. ISSN 26668939. Dostupné z: doi:10.1016/j.carpta.2021.100124
- [38] 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
- [39] 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
- [40] 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
- [41] 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
- [42] 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
- [43] 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
- [44] 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

- [45] 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
- [46] 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
- [47] 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
- [48] 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
- [49] 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
- [50] 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
- [51] 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

- [52] 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
- [53] 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
- [54] 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
- [55] 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
- [56] 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
- [57] 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
- [58] 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
- [59] 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

- [60] 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
- [61] 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
- [62] 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
- [63] GALLOT-LAVALLÉE, O., G. TEYSSEDE, 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
- [64] 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
- [65] ROPPOLO, Ignazio, Mengistie L. DEBASU, Rute A. S. FERREIRA, João ROCHA, Luís D. CARLOS a Marco SANGERMANO. Photoluminescent Epoxy/Gd₂O₃:Eu³⁺ 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
- [66] 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
- [67] Triethylenetetramine. *Sigma-Aldrich* [online]. Darmstadt, Německo: Merck, c2022 [cit. 2022-10-10]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/90460>

- [68] *Technický list – SLIP-LG 100*. GRM Systems s.r.o., 2004 [revidováno: 2012].
- [69] Poly(propylene glycol) bis(2-aminopropyl ether). *Sigma-Aldrich* [online]. Darmstadt, Německo: Merck, c2022 [cit. 2022-10-10]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/aldrich/406651>
- [70] 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
- [71] HECHT, Eugene. *Optics*. Fifth edition. Boston: Pearson, 2017. ISBN 978-1-292-09693-3.
- [72] 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
- [73] 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
- [74] 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.	Jablonského diagram [1 – upraveno].....	10
Obr. 2.	Schéma steady-state spektrofluorimetru PC1 [7 – upraveno].....	13
Obr. 3.	Intenzita vysokotlaké xenonové lampy použité ve spektrofluorimetru PC1 [8 – překresleno].	14
Obr. 4.	Emisní spektrum p-terfenylu měřené se spektrálním rozlišením 0,5 a 10 nm [1 – upraveno].....	16
Obr. 5.	Schéma fotonásobiče a řetězce dynod [1].	17
Obr. 6.	Ukázka geometrických uspořádání.....	18
Obr. 7.	Schéma rozdělení polymerů.	19
Obr. 8.	Alkalická kondenzace bisfenolu A s epichlorhydrinem [26].	22
Obr. 9.	Polyadice nízkomolekulární epoxidové pryskyřice s bisfenolem A [26].....	22
Obr. 10.	Epoxidová pryskyřice na bázi novolaku [26].	23
Obr. 11.	Počáteční a konečný stav reakce epoxidové pryskyřice s polyaminovým tvrdidlem [11].	25
Obr. 12.	Polymerace glycidyletherů komplexem BF_3 ·amin [26].	27
Obr. 13.	TTT diagram pro epoxidovou pryskyřici [11 – překresleno].....	29
Obr. 14.	Emisní spektrum epoxidové pryskyřice vytvrzované při 95 °C a změny intenzity luminiscence na 307 nm v závislosti na čase (vpravo) [54].....	38
Obr. 15.	Závislost stupně konverze na době vytvrzování při 177 °C stanovená pomocí (a) FT-NIR a (b) luminiscenční spektroskopie [57].	41
Obr. 16.	Triethylentetramin [67].....	48
Obr. 17.	Poly(propylen glykol) bis(2-aminopropyl ether) označovaný také polyoxipropylendiamin [69].	49
Obr. 18.	Fotoluminiscenční spektra materiálů (kovového substrátu, tvrdidla P11 a pryskyřice EPOXY 1200) naměřená při excitační vlnové délce 260 nm.	50

- Obr. 19. 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.51
- Obr. 20. 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 (6.8).52
- Obr. 21. 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$53
- Obr. 22. Závislost logaritmu rychlostní konstanty $\ln(k_0)$ směsi pryskyřice EPOXY 1200 na převrácené hodnotě termodynamické teploty $1/T$54
- Obr. 23. Závislost zářivého toku směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro emisní vlnovou délku 315 nm.56
- Obr. 24. Fotoluminiscenční spektra materiálů (pryskyřice SLIP-LG 100, tvrdidla S-HG 130 a kovového substrátu) naměřená při excitační vlnové délce 260 nm.57
- Obr. 25. Závislost absorpance epoxidové pryskyřice SLIP-LG 100 na vlnové délce.58
- Obr. 26. Závislosti logaritmu normovaného zářivého toku ($\lambda_{em} = 315 \text{ nm}$) směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro různé teploty vytvrzování.59
- Obr. 27. Průběh logaritmu normovaného zářivého toku ($\lambda_{em} = 315 \text{ nm}$) směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro teplotu 30 °C.59
- Obr. 28. 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}$60
- Obr. 29. Závislost logaritmu normovaného zářivého toku ($\lambda_{em} = 315 \text{ nm}$) směsi pryskyřice SLIP-LG 100 na čase pro teplotu 30 °C.62
- Obr. 30. Proložení dat naměřených pro teplotu 30 °C navrženým matematickým modelem v programu MATLAB.64

SEZNAM TABULEK

Tab. 1.	Doba vytvrzení pryskyřice EPOXY 1200 na 63 % při různých teplotách.....	55
Tab. 2.	Hodnoty časové konstanty procesu navýšení toku fotoluminiscenčního záření v závislosti na teplotě.....	64

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

α	Stupeň konverze
A	Absorbance
b	Převrácená hodnota časové konstanty procesu τ
c	Rychlost světla
CCD	Charge-coupled device (Zařízení s vázanými náboji)
DSC	Differential scanning calorimetry (Diferenciální skenovací kalorimetrie)
E	Energie
e	Eulerovo číslo (základ přirozeného logaritmu)
ϕ	Objemový zlomek
ϕ	Rychlost lineárního zvyšování teploty
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy (Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací)
FT-NIR	Fourier transform near infrared spectroscopy (Blízká infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací)
H	Teplo
h	Planckova konstanta
I	Intenzita luminiscence (hustota toku fotonů)
$k_0, k(t)$	Rychlostní konstanty
k_B	Boltzmannova konstanta
λ	Vlnová délka, λ_{ex} – excitační vlnová délka, λ_{em} – emisní vlnová délka
LED	Light-emitting diode (Elektroluminiscenční dioda)
m	Řád autokatalytické reakce
MIR	Middle infrared (Střední infračervená)
ν	Frekvence záření

n	Index lomu
n	Řád reakce
NIR	Near infrared (Blízká infračervená)
q	Stupeň konverze
R	Reflektance
R	Univerzální plynová konstanta
S	Singletový stav
τ	Časová konstanta procesu
t	Čas
T	Termodynamická teplota (K)
T	Tripletový stav
T_g	Teplota skelného přechodu
t_T	Teplota (°C)
t_q	Doba vytvrzení pryskyřice na $(q \times 100) \%$
TTT	Time-temperature-transformation (Čas-teplota-transformace)
UV-VIS	Ultraviolet-visible (Ultrafialová-viditelná)
w_0	Aktivační energie
Z	Frekvenční faktor (sterický efekt)

PUBLIKAČNÍ AKTIVITY AUTORKY

Publikační činnost autorky je tvořena příspěvky v časopisech evidovaných v databázích Web of Science a Scopus, v českých recenzovaných časopisech, a dále příspěvky prezentovanými na zahraničních i tuzemských konferencích.

Článek v impaktovaném časopisu evidovaném v databázi Web of Science (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 Web of Science (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

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 CO₂-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/matecconf/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 JUŘÍČEK, 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
Datum narození: 8. 10. 1989
Adresa: Hlinsko pod Hostýnem 126, 768 41 Bystřice pod Hostýnem 7
E-mail: mikulicova@utb.cz

Pracovní zkušenosti

2018 – do současnosti [Akademický pracovník – Asistent](#)
Ústav elektroniky a měření
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta aplikované informatiky

2016 [Laboratorní a technické práce](#)
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta aplikované informatiky

Vzdělání, odborná příprava a kurzy

2016 – do současnosti [Doktorské studium v oboru Inženýrská informatika](#)
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta aplikované informatiky

2018 [Úvod do Ramanovy spektrometrie a mikroskopie nanoobjektů](#)
Nicolet CZ s.r.o.

2017 [Škola UV-VIS spektrometrie](#)
CHROMSPEC spol. s.r.o.

2014–2016 [Magisterské studium v oboru Bezpečnostní technologie, systémy a management – technické zaměření](#)
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta aplikované informatiky
Udělen titul Ing. – diplom s vyznamenáním

2015 [Dvoudenní odborný kurz Základy elektronického zabezpečení objektů](#)
JABLOTRON ALARMS a.s.

2011–2014

Bakalářské studium v oboru Bezpečnostní technologie, systémy a management
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta aplikované informatiky
Udělen titul Bc. – diplom s vyznamenáním

Výzkumné aktivity

RVO/CEBIA/2021/002	Technické vědy pro bezpečnou společnost (spoluřešitel)
IGA/FAI/2021/002	Analýza odolnosti zdravotnického zařízení v případě epidemie a ozbrojeného útoku (spoluřešitel)
IGA/FAI/2020/003	Aplikace pokročilých technologií ke zvyšování odolnosti měkkých cílů a k ochraně zdraví osob (spoluřešitel)
RVO/FAI/2019/003	Využití mikroskopických a spektroskopických metod v oblasti forenzních věd (spoluřešitel)
IGA/FAI/2019/003	Ochrana měkkých cílů před útokem pomocí volně dostupných zbraní a improvizovaných výbušnin (spoluřešitel)
RVO/CEBIA/2018/002	Technické vědy pro bezpečnou společnost (spoluřešitel)
IGA/FAI/2018/014	Moderní trendy v oblastech střelných zbraní a výbušnin (spoluřešitel)
IGA/FAI/2017/010	Použití luminiscence pro vzdálenou detekci výbušných látek a studium interakce střel zbraní kategorie D s vybranými materiály (spoluřešitel)

Znalost cizích jazyků

Anglicky jazyk	B2/C1
Francouzský jazyk	A1

Ing. Michaela Mikuličová

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

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

Disertační práce

Sazba: autor

Publikace neprošla jazykovou ani redakční úpravou.

Rok vydání 2022