

Teplota skelného přechodu reaktoplastů

Bc. Silvie Dlabajová

Diplomová práce
2006

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2005/2006

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Silvie DLABAJOVÁ**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Teplota skelného přechodu reaktoplastů**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární rešerži na dané téma.
2. Výroba zkušebních tělísek v def. podmínkách.
3. Měření teploty skelného přechodu na DSC.
4. Vyhodnocení dle centrálně složeného rotačního experimentu.



Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Lidařík: Epoxidové pryskiřice

Šimůnková: DP 2005- vytvrzování EP

Mlaziva: Polymery

Weatherhead R.G.: FRP technology

Baker: Processing of composites

další dle doporučení vedoucího práce

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Jan Hrbáček

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

23. listopadu 2005

Termín odevzdání diplomové práce:

12. května 2006

Ve Zlíně dne 7. února 2006



prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
děkan



prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

V diplomové práci jsou shrnuty základní poznatky o přípravě, chemickém složení a způsobech vytvrzování reaktoplastů. Zástupcem reaktoplastů byla zvolena epoxidová pryskyřice (EP). Velká část práce je věnována stupni konverze a kinetice vytvrzovací reakce EP. Jsou zde popsány různé metody měření kinetiky vytvrzovací reakce, dále pak vliv různých přísad a materiálů na kinetiku vytvrzovací reakce a vlastnosti EP.

Základem praktické části je zjištění teploty skelného přechodu u tří druhů epoxidových pryskyřic. Materiály byly měřeny vždy ve dvou režimech, za první v malém objemu (6-7mg vzorku, přímo v DSC), za druhé ve větším objemu, jako část z předem vyliisované desky (250x250x4mm). Měření bylo prováděno na DSC a vyhodnoceno dle centrálně složeného rotačního experimentu s dvěma nezávisle proměnnými – teplotou a časem (T,t).

Klíčová slova:

Epoxidová pryskyřice, teplota skelného přechodu, stupeň konverze, kinetika vytvrzovací reakce

ABSTRACT

This master includes basic findings about preparation, chemical composition and kinds of curing reaction of thermosetting plastics. The Thermosetting plastic used in this study was epoxy resins. The main of this thesis is devoted to a level of conversion and cure kinetics of epoxy resins. There are described various methods of measurement cure kinetics, then the influence of various additives and materials on cure kinetics and properties of epoxy resins.

The aim of this study is to find a glass transition temperature at three samples of epoxy resin. Materials were processed by two regimes, first as a small volume (6-7mg sample, directly in DSC) second as a bigger volume – a pressed sheet 250x250x4mm. The cure reaction rate of epoxy resins were measured using a differential scanning calorimeter

(DSC) and analysed by Central Composite Design with two kinds of independent variables – temperature and time (T,t).

Keywords: Epoxy resin, glass transition temperature, conversion rate, kinetic of curing reaction

Poděkování, motto

Ráda bych poděkovala vedoucímu své diplomové práce Ing. Janu Hrbáčkovi za odborné vedení, za cenné rady, konzultace a připomínky týkající se diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Richardu Pavlicovi, Ph.D. za poskytnutí zkušebního materiálu, bez kterého by nemohla být tato práce provedena.

Děkuji také všem ostatním, kteří se mnou měli dostatek trpělivosti a ve chvílích nejhorších mne podpořili a pomohli mi.

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 EPOXIDOVÉ PRYSKIŘICE	12
1.1 VÝROBA EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC	12
1.1.1 Základní suroviny	12
1.1.2 Dian (bisfenol A).....	13
1.1.3 Epichlorhydrin.....	13
1.2 PRYSKYŘICE GLYCIDYLOVÉHO TYPU	13
2 VYTVRZOVÁNÍ EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC	16
2.1 VYTVRZOVÁNÍ POLYAMINY	16
2.1.1 Vytvrzování alifatickými polyaminy	16
2.1.2 Vytvrzování polyaminoamidy	18
2.1.3 Vytvrzování kondenzačními produkty	19
2.1.4 Vytvrzování aromatickými polyaminy	19
2.1.5 Vytvrzování dikyandiamidem	20
3 METODY MĚŘENÍ KINETIKY VYTVRZOVACÍ REAKCE	22
3.1 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE (DSC)	22
3.1.1 Metody vyhodnocení stupně konverze a kinetiky reakce z reakčního tepla	22
3.1.1.1 Metoda I.	22
3.1.1.2 Metoda II.....	23
3.1.1.3 Metoda III.....	23
3.1.1.4 Metoda IV.	24
3.1.2 Kinetické analýzy	24
3.1.2.1 Izotermní kinetická analýza	25
3.1.2.2 Dynamická kinetická analýza	26
4 VLIV MATERIÁLŮ A PŘÍSADEK NA KINETIKU VYTVRZOVACÍ REAKCE	29
4.1 VLIV BARVIV (AZOBARVIV)	29
4.2 VLIV TERMOPLASTŮ NA VLASTNOSTI A PROCES VYTVRZOVÁNÍ EPOXIDOVÝCH POLYMERŮ.....	31
4.3 VLIV LATENTNÍCH KATALYZÁTORŮ NA VYTVRZOVACÍ MECHANISMUS SMĚSI EPOXY/FENOL-NOVOLAKOVÉ PRYSKYŘICE.....	33
5 SHRUTÍ LITERÁRNÍ ČÁSTI A CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	36
II PRAKTICKÁ ČÁST	37
6 PŘÍPRAVA VZORKŮ A JEJICH MĚŘENÍ	38
6.1 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ	38
6.1.1 Použitý materiál.....	38

6.2	POUŽITÝ PŘÍSTROJ PRO MĚŘENÍ - DSC	39
6.2.1	Teoretické základy metody DSC.....	39
6.2.2	Využití DSC:	40
7	VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ.....	42
7.1	CENTRÁLNĚ SLOŽENÝ ROTAČNÍ EXPERIMENT	42
7.2	VÝSLEDKY MĚŘENÍ PRO MATERIÁLY LFX 035, LFX 038c, LFX 044	45
7.2.1	Materiál LFX 035 vytvrzovaný v DSC	46
7.2.2	Materiál LFX 035 vytvrzovaný v lise.....	48
7.2.3	Materiál LFX 038c vytvrzovaný v DSC.....	48
7.2.4	Materiál LFX 038c vytvrzovaný v lise.....	50
7.2.5	Materiál LFX 044 vytvrzovaný v DSC	50
7.2.6	Materiál LFX 044 vytvrzovaný v lise.....	52
8	POROVNÁNÍ ZÍSKANÝCH HODNOT NA DSC S HODNOTAMI ZÍSKANÝMI VYTVRZENÍM V LISE.....	53
8.1	ZÁVISLOST TEPLoty SKELNÉHO PŘECHODU NA ČASE A TEPLotĚ VYTVRZOVÁNÍ PRO MATERIÁL LFX 035	53
8.2	ZÁVISLOST TEPLoty SKELNÉHO PŘECHODU NA ČASE A TEPLotĚ VYTVRZOVÁNÍ PRO MATERIÁL LFX 038c	57
8.3	ZÁVISLOST TEPLoty SKELNÉHO PŘECHODU NA ČASE A TEPLotĚ VYTVRZOVÁNÍ PRO MATERIÁL LFX 044	61
	ZÁVĚR	65
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	67
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	70
	SEZNAM OBRÁZKŮ	71
	SEZNAM TABULEK.....	74
	SEZNAM PŘÍLOH.....	75

ÚVOD

Již v roce 1496 v době Kryštofa Kolomba sloužily k zábavě kaučukovité míče. V roce 1832 byl Jonsem Jacobsem Berzeliusem poprvé uveden termín „polymer“. Historie syntetických polymerů začíná těsně před první světovou válkou v roce 1907, kdy Leo Henrik Baekeland připravil hmotu na bázi fenolformaldehydových polykondenzátů známou pod pojmem bakelit, kterou lze za tepla a tlaku tvářet. Tato první syntetická plastická hmota našla nesčetné aplikace. Poté byly postupně objevovány a zaváděny do výroby nové a nové plastické hmoty, např. polyvinylchlorid, polystyren, polyamidy, polyestery, silikony a v roce 1938 i epoxidové pryskyřice. Před druhou světovou válkou činila světová výroba syntetických polymerů něco přes čtvrt milionů tun. V dnešní době se syntetické materiály používají téměř ve všech oborech lidské činnosti.

Polymerní materiály začaly postupně nahrazovat klasické suroviny (kovy, keramiku, sklo, dřevo, vlnu, kůži, přírodní kaučuk aj.), a to díky své snadné zpracovatelnosti tvářením z taveniny nebo roztoku, která umožňuje rychlou a levnou produkci předmětů hromadné spotřeby. Řada polymerů se vyrábí z relativně levných a dostupných materiálů, může tedy nahradit nedostatkové a drahé materiály. Polymery mají oproti klasickým materiálům nízkou hustotu, často dobré elektroizolační vlastnosti a relativně vysokou odolnost proti korozi.

V uplynulých letech jsme mohli pozorovat neustálý růst výroby a spotřeby polymerních materiálů a počítá se s ním i nadále. Co se týče jejich parametrů, zajímají nás nyní především modifikace již existujících polymerů, zejména prodloužení jejich životnosti, zvyšování zdravotní nezávadnosti a zlepšování dalších vlastností.

Epoxidové pryskyřice začala vyrábět švýcarská firma *Ciba-Geigy* pod obchodním názvem *araldit*. Kromě Švýcarska produkovalo epoxidové pryskyřice jako první Československo. Ve Spolku pro chemickou a hutní výrobu v Ústí nad Labem byla roku 1954 zahájena výroba elektroizolačních laků na bázi epoxidových pryskyřic pod obchodním označením *epoxy-P40 a PGA 40*. Později se objevilo několik druhů této pryskyřice i v USA, kde ji

vyrábí firma *Shell Chemical Co.* pod značkou *epon* a *epikote*. Epoxidové pryskyřice se rychle rozšířily díky svým vynikajícím vlastnostem, jako jsou: výborná adheze, chemická odolnost, smrštitivost při vytvrzování.

Epoxidové pryskyřice pronikají do všech průmyslových odvětví. Využívají se například v elektrotechnice, ve strojírenství, lze s nimi lepit, připravovat z nich tmely na kovy, sklo, porcelán, keramiku, dřevo, pryž, plastické hmoty a další materiály. V kombinaci se skleněnými vlákny je možné z nich připravit lamináty, které jsou výbornými konstrukčními materiály. Nezastupitelnou úlohu mají epoxidové laky, které slouží k povrchové ochraně kovů.

Závěrem můžeme říci, že epoxidové pryskyřice jsou značným přínosem pro průmysl. Jejich zaváděním do některých průmyslových odvětví se zjednodušily technologické postupy, zlepšila se bezpečnost práce i jakost výrobků a u některých průmyslových výrob se zrychlil rozvoj.

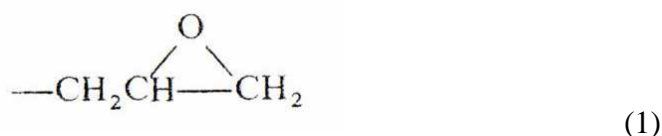
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE

Názvem epoxidové pryskyřice označujeme sloučeniny, které obsahují v molekuli aspoň jednu epoxidovou (oxiranovou) skupinu. Je to velmi reaktivní skupina, která je schopna reagovat s řadou látek. Na reaktivitě této skupiny s velkým počtem látek, vedoucí k zesíťovaným makromolekulárním produktům, spočívají aplikace těchto pryskyřic. Lze je použít k výrobě lepidel, tmelů, zalévacích, nátěrových a lisovacích hmot, laminátů a plastbetonů. Nevytvrzené epoxidové pryskyřice jsou však technicky nepoužitelné. Jsou navlhavé, rozpouštějí se v organických rozpouštědlech a nemají dostatečné mechanické vlastnosti. Technicky je lze použít až po zesíťování. Vytvrzené produkty mají výborné chemické a elektroizolační vlastnosti v poměrně široké oblasti teplot. Jsou odolné vůči vodě, roztokům alkalií a kyselin a některým rozpouštědlům. Mají výbornou přilnavost na sklo, kovy, dřevo a keramiku.

Epoxidové pryskyřice můžeme rozdělit na dvě skupiny:

- typy obsahující glycidylové (2,3-epoxypropylové) (1) skupiny, připravené reakcí epichlorhydrinu s vhodnými surovinami:



- typy obsahující epoxidové (2) skupiny, připravené epoxidací nenasycených sloučenin:[1]



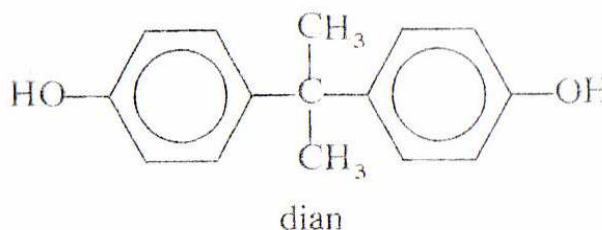
1.1 Výroba epoxidových pryskyřic

1.1.1 Základní suroviny

Nejběžněji používané epoxidy jsou na bázi bisfenolu A (asi 90 % produkce), nebo na bázi novolaků a aromatických aminů.[5]

1.1.2 Dian (bisfenol A)

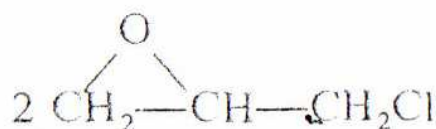
Bisfenol A se připravuje kondenzací fenolu a acetonu v přítomnosti kyselého katalyzátoru, jako je kyselina sírová nebo chlorovodíková. Reakce je exotermní a probíhá za zvýšené teploty. Takto vzniklý dian má bod tání pod 150°C a je zapotřebí ho čistit pomocí krystalizace v rozpouštědle. Po krystalizaci se dian ještě suší a čistý dian má bod tání 157°C.



Obr. 1 Bisfenol A

1.1.3 Epichlorhydrin

Epichlorhydrin se vyrábí z propénu. Působením chloru kyseliny chlorné se z propénu získá dichlorhydrin, který se vlivem alkalií převede na epichlorhydrin. [3]

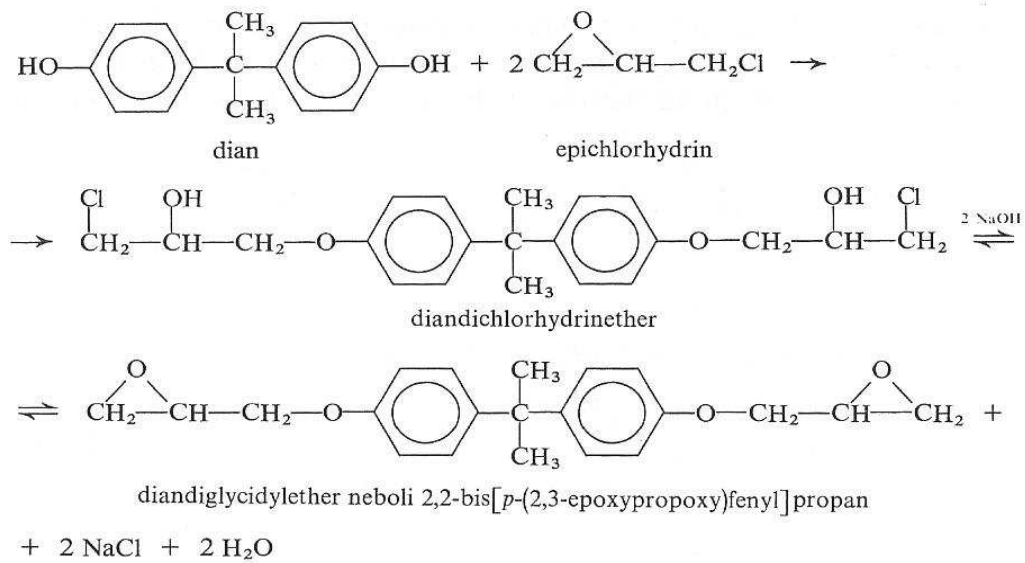


epichlorhydrin

Obr. 2 Epichlorhydrin

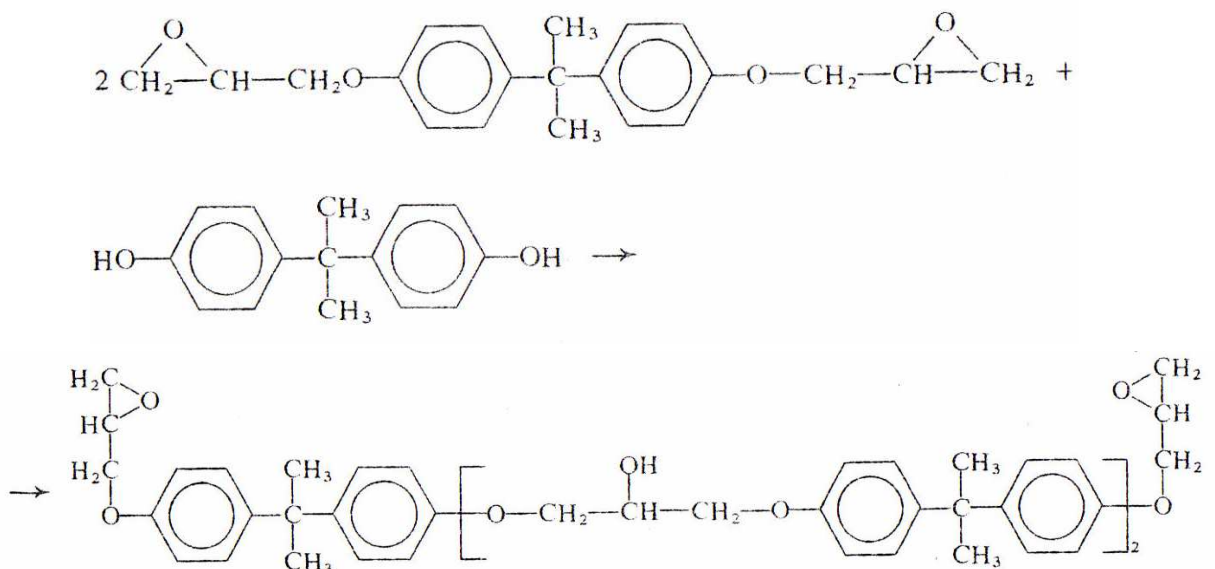
1.2 Pryskyřice glycidylvého typu

Nejběžnějším typem epoxidových pryskyřic jsou produkty alkalické kondenzace epichlorhydrinu s 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propanem, nazývaným krátce dian nebo bisfenol A. Při této kondenzaci probíhají dvě hlavní reakce: nejprve adice epoxidové skupiny epichlorhydrinu na fenolický hydroxyl, katalyzovaná přítomností alkalií, potom odštěpení chlorovodíku z vzniklých chlorhydrinetherů za vzniku epoxidových skupin:[1]



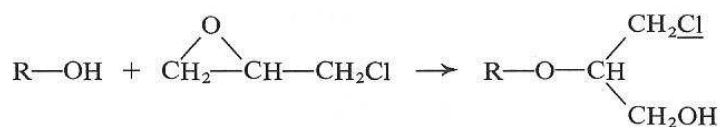
Obr. 3 Alkalická kondenzace epichlorhydrinu s bisfenolem A

Epoxidová skupina zůstává buď zachována, nebo dále reaguje s fenolickým hydroxylem další molekuly dianu za vzniku výšemolekulárních látek (obr.4). Kromě těchto hlavních reakcí probíhá ještě několik vedlejších, například částečná hydrolyza epoxidových skupin vodou za zvýšené teploty na dioly.[1]

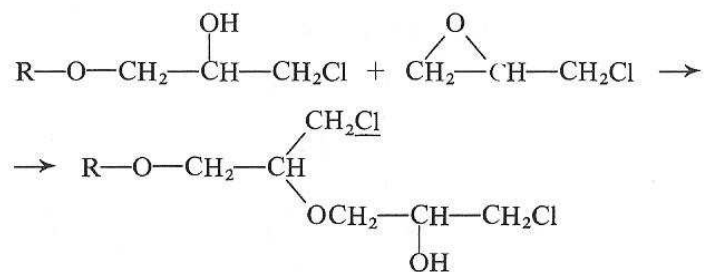


Obr. 4 Reakce epoxidové skupiny s fenolickým hydroxylem další molekuly dianu

Odštěpení chlorovodíku z chlorhydrinetherů je rovnovážná reakce, a proto zůstává část chlorhydrinových skupin zachována i v konečném produktu (tzv. hydrolyzovatelný chlor). Adice epichlorhydrinu na fenolický hydroxyl může v malém rozsahu probíhat alternativně (obr.5). V malém rozsahu může dojít k reakci chlorhydrinové skupiny s epichlorhydrinem (obr.6).[1]



Obr. 5 Adice epichlorhydrinu na fenolický hydroxyl



Obr. 6 Reakce chlorhydrinové skupiny s epichlorhydrinem

2 VYTVRZOVÁNÍ EPOXIDOVÝCH PRYSKYŘIC

Vytvrzování epoxidových pryskyřic je možné uskutečnit různým způsobem:

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

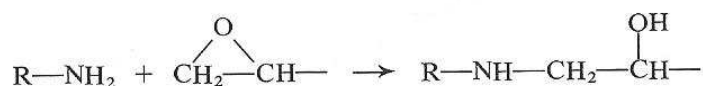
K vytvrzování epoxidových pryskyřic se využívá tzv. tvrdidel. Tvrdidla jsou látky, které jsou schopny reagovat s epoxidovými, popřípadě hydroxylovými skupinami přítomnými v pryskyřici, takže jsou součástí sítě, která vznikne. Ale jsou to také látky, které pouze iniciují polymeraci epoxidových skupin, vzniklá síť je složena jen ze segmentů epoxidové pryskyřice. U některých tvrdidel probíhají však oba typy reakcí současně a ve vzniklé síti jsou přítomny obě struktury.[6]

K adici na epoxidovou skupinu jsou vhodné v podstatě všechny sloučeniny s pohyblivými vodíkovými atomy. Největší význam má vytvrzování polyaminy a anhydridy polykarboxylových kyselin.[1]

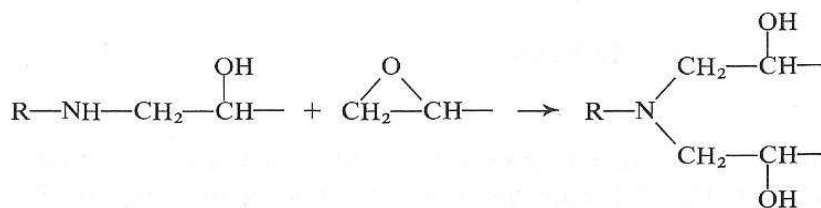
2.1 Vytvrzování polyaminy

2.1.1 Vytvrzování alifatickými polyaminy

Primární a sekundární alifatické polyaminy dovolují vytvrzovat epoxidové pryskyřice za normální teploty. Reakce probíhá za vzniku hydroxylové a sekundární aminoskupiny (obr.7). Vzniklá sekundární aminoskupina reaguje stejným způsobem za vzniku terciální aminoskupiny (obr.8).



Obr. 7 Vznik hydroxylové a sekundární aminoskupiny



Obr. 8 Vznik terciální aminoskupiny

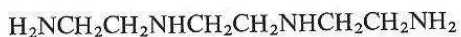
Pro vznik zesíťovaného produktu je zapotřebí, aby použitý polyamin měl v molekule minimálně 3 aktivní atomy vodíku. Nejčastěji se používají diethylentriamin (obr.9), dipropylenetriamin (obr.10), triethyltetramin (obr.11), směs 2,2,4- a 2,4,4-trimethylhexamethyldiaminu (obr.12), isoforondiamin (obr.13), N-aminoethylpiperazin (obr.14) a další.



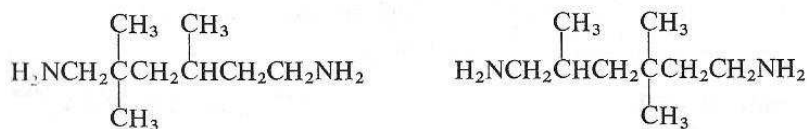
Obr. 9 Diethylentriamin



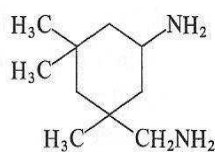
Obr. 10 Dipropylenetriamin



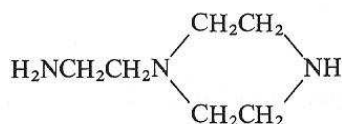
Obr. 11 Triethyltetramin



Obr. 12 Směs 2,2,4- a 2,4,4-trimethylhexamethyldiaminu

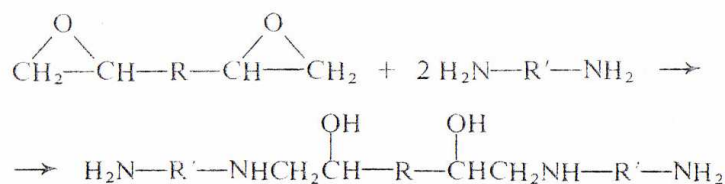


Obr. 13 Isoforondiamin



Obr. 14 N-aminoethylpiperazin

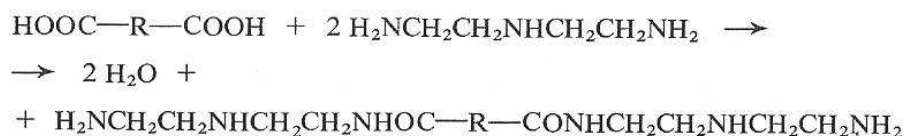
Alifatické a cykloalifatické polyaminy vytvrzují epoxidové pryskyřice za normální teploty během poměrně krátké doby a používají se zejména pro lepidla, tmely, nátěrové hmoty, licí podlahoviny a plastbetony. Nízkomolekulární alifatické polyaminy jako tvrdidla poskytují při vyšší vlhkosti vzduchu a nižší teplotě filmy, které následkem reakce polyaminů s CO_2 a vodní parou vytvářejí uhličitany, které se projevují zakalením povrchu. Tento jev se nevyskytuje při vytvrzování cykloalifatickými polyaminy. Tyto, ale i další potíže lze obejít přípravou aduktu s nadbytkem polyaminu a epoxidové pryskyřice podle rovnice (obr.15). Takové adukty jsou tvrdé netěkavé pryskyřice, které lze použít jako tvrdidla. Vzhledem k tomu, že mají značně nižší koncentraci aminových vodíků než výchozí polyamin, používá se jich pro vytvrzování EP větší množství. To zjednodušuje zpracování, neboť menší chyba v odměření složek nepůsobí tak výrazně jako u samotného polyaminu. Tato aduktová tvrdidla se používají pro nátěrové hmoty a plastbetony.[1]



Obr. 15 Adukt s nadbytkem polyaminu a epoxidové pryskyřice

2.1.2 Vytvrzování polyaminoamidů

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



Obr. 16 Reakce dimerních mastných kyselin s alifatickými polyaminy

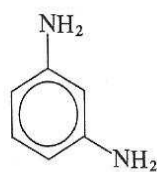
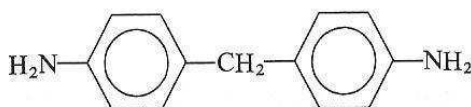
Polyaminoamidy jsou tedy relativně nízkomolekulární produkty, jejichž molekuly jsou zakončeny primárními aminoskupinami na alifatickém řetězci. Jsou to viskózní světle žlutohnědé kapaliny s typickým zápachem myšiny. Výhodou polyaminoamidů je to, že se jich vzhledem k nízkému obsahu reaktivních aminových vodíků používá na EP poměrně velké množství a že dávkovací poměr nemusí být přesně dodržován jako u polyaminů. Větší množství polyaminoamidu poskytne vláčnější produkty, menší množství pak produkty tvrdší. Vytvrzování je poněkud pomalejší než s alifatickými polyaminy, takže životnost směsi tvrdidla s pryskyřicí je delší. Vytvrzené filmy jsou houževnatější, ale méně odolné vůči rozpouštědlům a kyselinám. Polyaminoamidy se používají hlavně pro dvousložková lepidla, tmely a nátěrové hmoty.[1]

2.1.3 Vytvrzování kondenzačními produkty

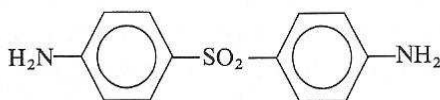
Dobrymi tvrdidly jsou kondenzační produkty fenolu s diethylentriaminem a formaldehydem. Jsou to viskózní kapaliny, které vzhledem k urychlujícímu účinku fenolického hydroxyly vytvrzují EP značně rychleji než polyaminoamidy. Jejich dávkování je na rozmezí dávkování pro polyaminy a polyaminoamidy. Používají se zejména pro různé tmely a lepidla.

2.1.4 Vytvrzování aromatickými polyaminy

Ve srovnání s alifatickými polyaminy poskytují aromatické polyaminy vytvrzené produkty s vyšší tvarovou stálostí za tepla, vyššími mechanickými pevnostmi, lepšími elektroizolačními vlastnostmi a lepší odolností proti chemikáliím. Směsi aromatických diaminů s pryskyřicemi mají za normální teploty dlouhou životnost a pro vytvrzení je zapotřebí zvýšená teplota. Nejběžnější z těchto tvrdidel jsou *m*-fenylendiamin (obr.17), 4,4'-diaminodifenylmethan (obr.18) a 4,4'-diaminodifenylylsulfon (obr. 19). Používají se pro výrobu lisovacích hmot a skelných laminátů.[1]

Obr. 17 *m*-fenylendiamin

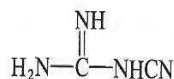
Obr. 18 4,4'-diaminodifenylmethan



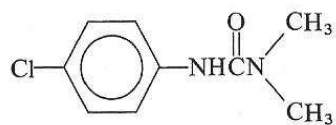
Obr. 19 4,4'-diaminodifenylsulfon

2.1.5 Vytvrzování dikyandiamidem

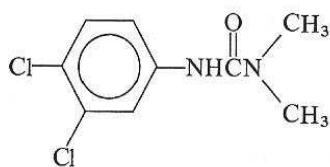
Významným tvrdidlem používaným pro lepidla, lamináty a práškové nátěrové hmoty je dikyandiamid (obr.20). Je to latentní hygienicky nezávadné tvrdidlo, které umožňuje formulaci jednosložkových systémů s velmi dlouhou dobou životnosti. Dikyandiamid obsahuje 4 pohyblivé vodíky schopné reakce s epoxidovou skupinou. Vytvrzuje se za teplot 160 až 200°C. Vytvrzování lze urychlit přidavkem terc. aminů, nejlépe pak *p*-chlorfenyldimethylmočoviny (obr.21), nebo ještě více 3,4-dichlorfenyldimethylmočoviny (obr.22). Vhodné jsou i některé deriváty dikyanidiamidu.



Obr. 20 Dikyandiamid



Obr. 21 p-chlorofenyldimethylmočovina



Obr. 22 3,4-dichlorofenyldimethylmočovina

3 METODY MĚŘENÍ KINETIKY VYTVRZOVÁCÍ REAKCE

3.1 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)

DSC (diferenciální snímací kalorimetrie) patří mezi nejčastěji používané metody termické analýzy. Vychází z DTA (diferenciální termická analýza), jejím principem je sledování teplotního rozdílu mezi vzorkem a tepelně inertním standardem. K teplotnímu rozdílu dochází v důsledku tepelné změny při fázovém přechodu nebo při exo nebo endotermní reakci. Metodicky výhodnější je diferenciální snímací kalorimetrie, při níž se vzorek a referenční látka zahřívají konstantní rychlostí a registruje se rozdíl tepelného toku pro vzorek a referenční látku, potřebný k udržení nulového teplotního rozdílu. DSC křivky dávají informace o teplotě skelného přechodu T_g , teplotě krystalizace T_k , tání T_m , rozkladu T_d , závislosti měrné tepelné kapacity c_p na teplotě a kvantitativní údaje o teplech fázových změn. Výhodou DSC je rychlost a přesnost. Principiálně jsou rozeznávány dva teplotní programy. Izotermní scan spočívá v udržování konstantní teploty během celého měření a dynamický scan, kdy je teplota během měření lineárně zvyšována nastavenou rychlostí.

3.1.1 Metody vyhodnocení stupně konverze a kinetiky reakce z reakčního tepla

Pro vyhodnocení jsou využívány čtyři různé metody.

3.1.1.1 Metoda I.

Tato metoda se využívá za předpokladu, že bylo zaznamenáno všechno teplo, vytvořené během reakce. Celkové teplo reakce, naměřené izotermním experimentem, může být dáno přímo ze snímaného rozdílu entalpie, a to při teplotách vyšších než je teplota vytvrzování.

Stupeň konverze α a rychlost (kinetiku) reakce $\frac{d\alpha}{dt}$ pak můžeme vypočítat podle následujících vztahů: [13], [5]

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{ISO}} \quad (3)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH / dt)}{\Delta H_{ISO}} \quad (4)$$

kde ΔH_{ISO} je celkové uvolněné teplo v izotermním experimentu.

Tato metoda může být využita, jen pokud dojde k úplnému vytvrzení materiálu, neboť pouze tehdy je zaznamenáno celkové uvolněné teplo během reakce.[13], [5]

3.1.1.2 Metoda II.

Tato metoda je využívána tehdy, když je po izotermním měření provedeno ještě měření dynamické až do vysoké teploty. Pokud je tímto měřením získáno zbytkové (reziduální) teplo ΔH_{RES} , pak to znamená, že teplo získané izotermním způsobem ΔH_{ISO} není celkové teplo reakce, a celkové teplo reakce je pak dáno součtem těchto dvou tepel ΔH_{ISO} a ΔH_{RES} .

Stupeň konverze a rychlost reakce vypočteme podle vztahů: [13], [5]

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

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

3.1.1.3 Metoda III.

Jestliže součet reziduálního tepla a tepla získaného izotermním měřením je menší než teplo naměřené pro stejnou reakci v dynamickém měření, musíme použít metodu číslo 3. Protože v tomto případě je teplo naměřené v dynamickém měření ΔH_{DYN} považováno za celkové teplo reakce.

Poté stupeň konverze a kinetiku reakce vypočteme podle vztahů:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{DYN}} \quad (7)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH / dt)}{\Delta H_{DYN}} \quad (8)$$

Pro některé pryskyřice se může teplo získané dynamickým měřením malinko lišit od celkového tepla reakce. Rozdíly jsou však tak malé, že toto teplo může být považováno za celkové reakční teplo, aniž by došlo k chybě. [13], [5]

3.1.1.4 Metoda IV.

Jestliže součet reziduálního tepla získaného následným dynamickým měřením a reakčního tepla získaného izotermním měřením je menší než teplo naměřené pro stejnou reakci metodou III znamená, že jedno z nich není přesně naměřeno a je zatíženo chybou, která mohla být způsobena nezaregistrováním části tepla při izotermním měření z důvodů citlivosti DSC, nebo ztrátou tepla při ustalování DSC na začátku měření. V tomto případě je za celkové teplo reakce považováno teplo získané dynamickým postupem a ΔH_t a $(dH/dt)_t$ budou korigovány vzhledem k části tepla, které nebylo registrováno při izotermním měření. [13], [5]

Stupeň konverze a rychlost reakce vypočteme podle vztahů:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t (\Delta H_{DYN} - \Delta H_{RES})}{\Delta H_{ISO} \Delta H_{DYN}} \quad (9)$$

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

Stupeň konverze a rychlost reakce, získané těmito metodami, lze použít v empirických vztazích popisujících kinetiku sít'ující reakce.

3.1.2 Kinetické analýzy

Kinetiku sít'ování popisují empirické rovnice, které získáme vyhodnocením stupňů konverze a rychlostí reakce. Toto vyhodnocení je možno buď analýzou izotermního nebo dynamického scanu. [13], [5]

3.1.2.1 Izotermní kinetická analýza

Empirický vztah pro rychlost reakce izotermní analýzy je:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (11)$$

kde k je rychlostní konstanta závislá na teplotě

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

Rychlostní konstanta závislá na teplotě je dána Arrheniovým vztahem:

$$k = k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (12)$$

kde k_0 je frekvenční faktor

E je aktivační energie

R je univerzální plynová konstanta

T je vytvrzovací teplota.

Vyhodnocení izotermní analýzy se provádí pomocí autokatalytických modelů nebo izokonverzním odvozením.

Základní autokatalytický model je:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \alpha^m \quad (13)$$

kde m a n jsou empirické exponenty.

Zlogaritmováním rovnice (13) lze pak k, m a n vypočítat regresí ze závislosti stupně

konverze α na rychlosti reakce $\frac{d\alpha}{dt}$. [13], [5]

$$\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right] = \ln k + n \ln(1 - \alpha) + m \ln \alpha \quad (14)$$

Izokonverzní odvození:

Izokonverzní odvození lze odvodit substitucí Arrheninovy rovnice (12) do vztahu pro rychlost reakce (11). Po úpravách lze získat vztah pro konkrétní stupeň konverze:

$$\ln = A + \frac{E}{RT}, (\alpha = ct) \quad (15)$$

$$\text{kde } A = \ln \left[\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \right] - \ln k_0 \quad (16)$$

Dalším možným izokonverzním odvozením je:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln [k_0 f(\alpha)] - \frac{E}{RT}, (\alpha = ct) \quad (17)$$

Izokonverzním odvozením na rozdíl od autokatalytického modelu není možné získat rychlostní konstantu Arrheninovy rovnice (13) a $f(\alpha)$. [13], [5]

3.1.2.2 Dynamická kinetická analýza

Při dynamickém scanu (při měření za konstantního vzrůstu teploty) je rychlost reakce závislá na rychlosti zvyšování teploty. Existují tři postupy dynamické kinetické analýzy: izokonverzní odvození, Ozawova metoda a Kissingerova metoda. Všechny tři metody využívají závislosti rychlosti reakce při různých rychlostech dynamického scanu na reciproké teplotě při konstantním stupni konverze. Přičemž rychlost reakce a stupeň konverze se vypočítají podle metody III.

Izokonverzní odvození

Je velmi podobné izokonverznímu odvození u izoterní analýzy (17) a i vyhodnocení je analogické:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln [k_0 f(\alpha)] - \frac{E}{RT}, (\alpha = ct) \quad (18)$$

Ozawova metoda je definována vztahy:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{dt} = \frac{k_0}{\varphi} \int_0^T e^{-(E/RT)} dT \quad (19)$$

kde φ je rychlost zvyšování teploty v průběhu dynamického scanu. Pak:

$$\log \varphi = A' - 0,4567 \frac{E}{RT} \quad (20)$$

pro každý stupeň konverze je konstantní A' a je rovno:

$$A' = \log \left[\frac{k_0 R}{g(\alpha) R} \right] - 2,315 \quad (21)$$

Kissingerova metoda je na vztahu φ a teploty exotermního píku reakce T_p :

$$\ln \left[\frac{\varphi}{T_p^2} \right] = \ln \left[\frac{k_0 R}{E} \right] - \left[\frac{E}{RT_p} \right] \quad (22)$$

Dynamickou analýzou je možno určit pouze aktivační energii vytvrzování. Kissingerova metoda nám však umožňuje získat navíc i frekvenční faktor k_0 . [13], [5]

Bordchart – Danielsova metoda popisuje využití diferenciální snímací kalorimetrie pro popsání kinetiky reakce za předpokladu, že teplo uvolněné během reakce odpovídá stupni reakce (konverze). Je to jedna z teplotně rychlostních metod, která využívá Arrheniovy rovnice k popsání závislosti kinetiky reakce se stupněm konverze podle vztahu:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-E_a/RT} \cdot f(\alpha) \quad (23)$$

kde E_a je aktivační energie

R je plynová konstanta

T je absolutní teplota.

Tato metoda je základem pro vyjádření $f(\alpha)$, kde $f(\alpha)$ je funkce závislá na stupni konverze a lze ji vyjádřit vztahem:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (24)$$

Tuto metodu lze použít za předpokladu, že teplo uvolněné v malém časovém intervalu je přímo úměrné počtu reagujících vazeb v tomto časovém intervalu podle vztahu:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H} \cdot \frac{dH}{dt} \quad (25)$$

kde ΔH je celkové uvolněné teplo během reakce

dH/dt je tepelný tok v čase t .

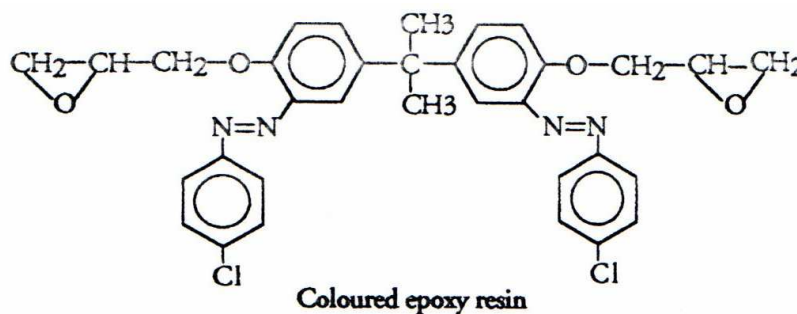
Zbývající rozdíl $(1 - \alpha)$ je vypočítán ze zbytkového tepla ΔH_R , použitého v rovnici (26). [8].

$$(1 - \alpha) = \frac{\Delta H_R}{\Delta H} \quad (26)$$

4 VLIV MATERIÁLŮ A PŘÍRAD NA KINETIKU VYTVRZOVACÍ REAKCE

4.1 Vliv barviv (azobarviv)

V poslední době neustále roste význam a spotřeba barevných epoxidových pryskyřic. Barevné epoxidové pryskyřice získáme zavedením azo-skupiny do řetězce pryskyřice tzv. diazotací p-chloranilínu s bisfenolem-A za vzniku bis-azodiolu, který dále reaguje s epichlorhydrinem v přítomnosti hydroxidu sodného při teplotě 100°C po dobu 5 hodin. Vzniklá epoxidová pryskyřice má poté tmavě oranžovou barvu. Zmíněná struktura je znázorněna na obr. 23.



Obr. 23 Barevná epoxidová pryskyřice

Kinetika vytvrzovací reakce barevných epoxidových pryskyřic byla zkoumána pomocí diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) rychlostí ohřevu 10°C za minutu. DSC křivka na obr. 24 charakterizuje proces vytvrzování pomocí rychlostních parametrů vytvrzovací reakce, jakou jsou: T_i – teplota počátku vytvrzovací reakce

T_p – teplotní pík

T_f – teplota, při které došlo k celkovému vytvrzení materiálu

E_a – aktivační energie, získaná Bordchart – Danielsovou metodou

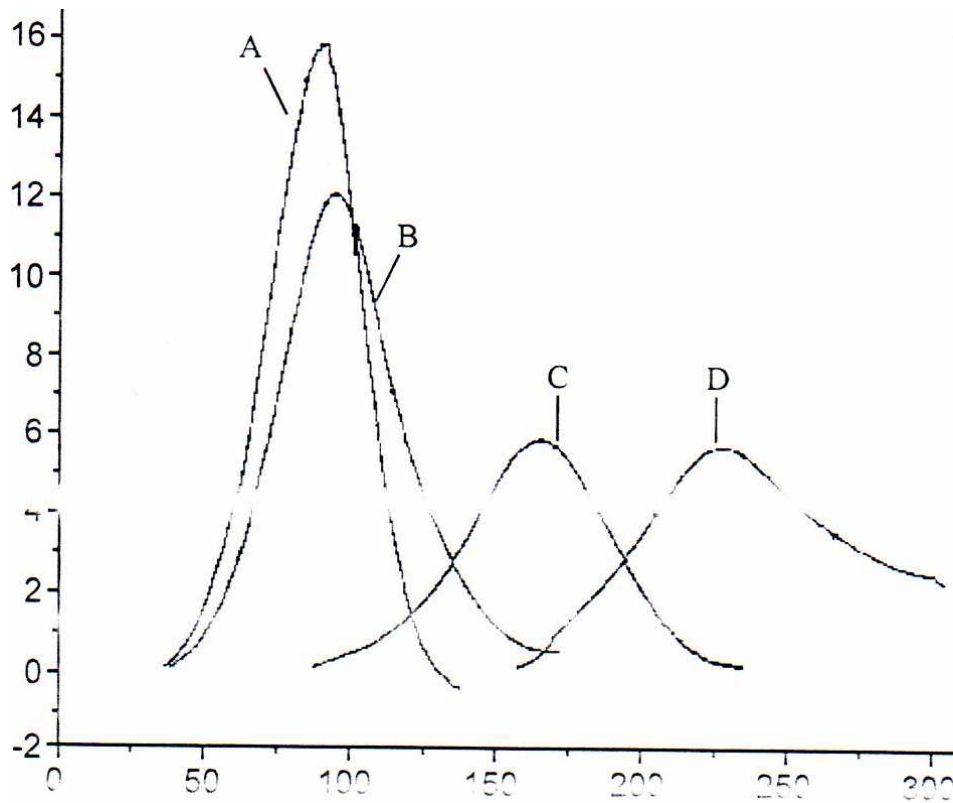
Tyto parametry jsou zapsány v tabulce č. 1 pro různá použitá tvrdidla. Byla použita tvrdidla alifatická: DETA- diethylentetramin

TETA- triethylentetramin

aromatická: DDM- diaminodifenylmethan

DDS- diaminodifenylnsulfon

Jako základní komponent byla ve studii uvedena pryskyřice na bázi diglycidyletheru bisfenolu-A, zkráceně DGEBA.



Obr. 24 DSC křivky pro následující systémy **A:** EP+DGEBA+DETA, **B:** EP+DGEBA+TETA, **C:** EP+DGEBA+DDM, **D:** EP+DGEBA+DDS

Tab. 1 Rychlostní parametry vytvrzovací reakce

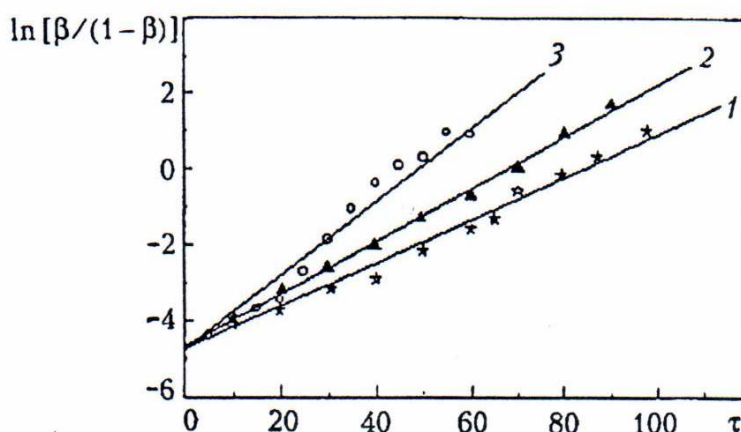
Vytvrzovaný systém	Poměr	Tvrdidlo	T_i	T_p	T_f	E_a
EP + DGEBA	15 : 85	DETA	36	89,55	141	86,5
		TETA	38	94,12	170	88,4
		DDM	69	165,23	240	62,6
		DDS	154	225,26	304	96,8

Kinetiku vytvrzovací reakce systému epoxidová pryskyřice – amin popisuje aktivační energie, jejíž hodnota se pohybuje v rozmezí 80 – 100 KJ.mol⁻¹ podle použitého tvrdidla. Rozhodující vliv na kinetiku vytvrzovací reakce má právě tvrdidlo, vliv azobarviv není zdaleka tak výrazný.[17]

4.2 Vliv termoplastů na vlastnosti a proces vytvrzování epoxidových polymerů

S rostoucím významem epoxidových polymerů sílí i snaha neustále zlepšovat jejich fyzikálně-chemické vlastnosti přidávkem různých přísad. Možnou variantou je přidávek lineárních tepelně stabilních termoplastických materiálů. K nejpoužívanějším termoplastům patří polysulfony, polyimidy, polyetherimidy, polyethyltereftalát, polymethylmetakrylát, polykarbonáty a další. Aby došlo k optimálnímu spojení termoplastu s epoxidovým základem, neměl by přidávek termoplastu překročit 20 %.

Konkrétně byl zkoumán vliv tepelně stabilních termoplastů na vlastnosti a proces vytvrzování epoxidového pojiva ED –20, vytvrzeného pomocí 4,4- diaminodifenylsulfonu. Metodou diferenciální snímací kalorimetrie byl zjišťován stupeň konverze reakce při různých teplotách vytvrzování. Na obr. 25 je zobrazena závislost stupně konverze na době vytvrzování při teplotách 160°C, 170°C a 180°C.



Obr. 25 Závislost stupně konverze na době vytvrzování při teplotě:
1. 160°C, 2. 170°C a 3. 180°C

Přídavek termoplastického materiálu k epoxidové pryskyřici způsobí zvýšení viskozity polymerního kompozitu, což má však za následek snížení mobility celého systému, a tím i snížení kinetiky vytvrzovací reakce. Vše je patrné z tabulky číslo 2, kde jsou zapsány hodnoty rychlostní konstanty k vytvrzovací reakce pro systém ED-20 s přídavkem polysulfonu (PSF) v množství 0%, 5%, 10%, 20% při různých teplotách vytvrzování.

Tab. 2 Hodnoty rychlostní konstanty k ($10^3, \text{min}^{-1}$)

Teplota vytvrzování ($^{\circ}\text{C}$)	0% PSF	5% PSF	10% PSF	20% PSF
150	3,81	2,86	1,32	0,86
160	9,08	2,51	0,90	0,33
170	12,75	1,03	0,67	0,07

Je zřejmé, že přídavek polysulfonu vede k poklesu kinetiky vytvrzovací reakce. Rychlostní konstanta závislá na teplotě k je popsána Arrheniovou rovnicí, z které můžeme vypočítat aktivační energii vytvrzovací reakce.

V tabulce číslo 3 jsou zapsány hodnoty teploty skelného přechodu pro epoxidovou matici a pro systém s polysulfonem. Z hodnot je patrné, že zvýšení vytvrzovací teploty vede ke zvýšení T_g u čisté epoxidové matrice. Přídavkem polysulfonu dochází ke snížení T_g celého systému a teplota skelného přechodu klesá i s rostoucí teplotou vytvrzování. Jednotlivé hodnoty T_g epoxidové matrice však závisí na fázi separace termoplastického přídavku od epoxidové matrice. Pokud je T_g termoplastického přídavku nižší než T_g epoxidové matrice, je vhodné provést maximální separaci během vytvrzování. Naopak jsou-li hodnoty T_g přídavku vyšší, je neoptimálnější získat jednofázový systém (ačkoli je to nedosažitelné).

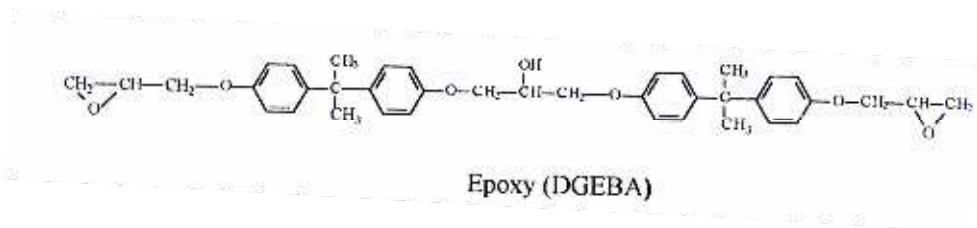
Tab. 3 Hodnoty T_g epoxidové matrice s přidavkem polysulfonu

PSF (%)	Teplota vytvrz. (°C)	T_g (°C)	
		Epoxidová matrice	Polysulfon
0	160	186	-
	170	192	-
5	160	184	172
	170	178	172
10	160	182	168
	170	176	168

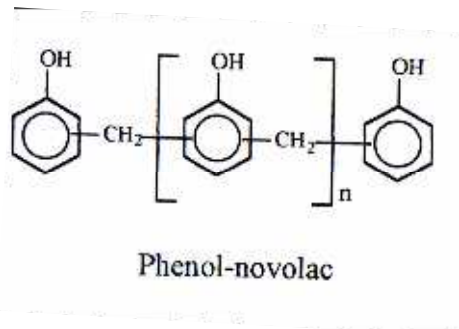
Přídavek termoplastických modifikátorů vede sice k poklesu kinetiky vytvrzovací reakce a teploty skelného přechodu, zvýší se však tepelná odolnost materiálu a další fyzikálně-chemické vlastnosti. Podstatné je i zvětšení teplotního intervalu při zpracovatelském procesu EP. [18]

4.3 Vliv latentních katalyzátorů na vytvrzovací mechanismus směsi epoxy/fenol-novolakové pryskyřice

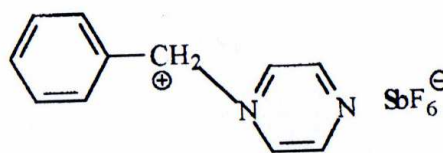
Pro zkoumání vlivu latentních katalyzátorů byla použita směs epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A (DGEBA), fenol – novolakové pryskyřice v různém procentuálním zastoupení (0, 5, 10, 20, 40,%) a latentní katalyzátor N- benzylpyrazin hexafluorantimonat (BPH) jako iniciátor vytvrzovací reakce. BPH je velmi významný latentní katalyzátor, který má dobré tepelné vlastnosti.



Obr. 26 DGEBA

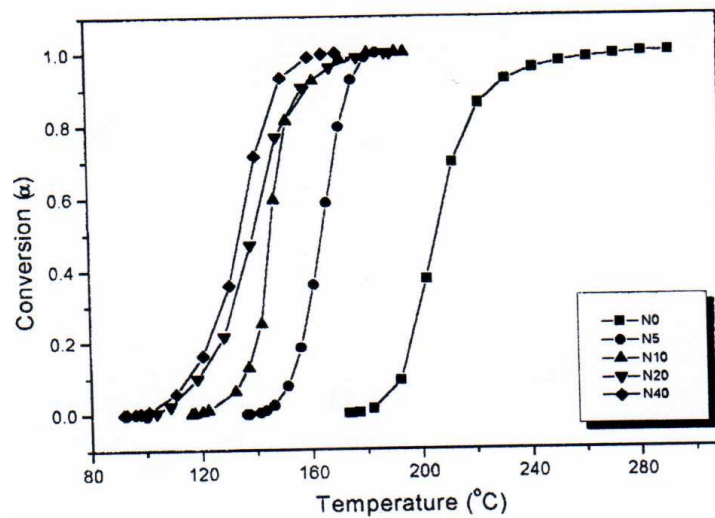


Obr. 27 Fenol – novolak



Obr. 28 BPH

Díky vlastnostem, jako je dobrá adheze, chemická odolnost, nízká navlhavost a dobré izolační vlastnosti, mají epoxy-fenolové pryskyřice široké užití ve všech oblastech průmyslu. Proto je důležité mít co nejvíce informací o mechanismu vytvrzování a o změně vlastností pryskyřice během vytvrzovacího procesu. Jednou z nejvhodnějších metod k získání vytvrzovacích parametrů je diferenciální snímací kalorimetrie (DSC). Vliv latentních katalyzátorů byl zjišťován pomocí stupně konverze v závislosti na vytvrzovací teplotě (obr. č. 29).



Obr. 29 Stupeň konverze epoxy/fenol- novolak/BPH směsi jako funkce vytvrzovací teploty

Z obrázku je patrné, že se zvýšením vytvrzovací teploty stupeň konverze rapidně stoupá u všech vzorků. U vzorků s vyšším obsahem fenol-novolakové pryskyřice však stoupá za mnohem nižších teplot a během kratší doby, na druhou stranu stupeň konverze v relativně nízkých teplotách nevykazuje žádné významné reakce. Opět se potvrdilo, že vytvrzovací mechanismus epoxidových pryskyřic na bázi bisfenolu A nezávisí tolik na struktuře epoxidové pryskyřice, jako na typu použitého tvrdidla.[32]

5 SHRNUÍ LITERÁRNÍ ČÁSTI A CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

V teoretické části diplomové práce jsou popsány výchozí suroviny pro přípravu epoxidových pryskyřic. Velká část je věnována procesu vytvrzování EP. Jsou zde zahrnuty základní poznatky o vytvrzování EP polyamidy (alifatickými, aromatickými, polyaminoamidy...)

Cílem této diplomové práce bylo zjištění hodnot teploty skelného přechodu a množství reakčního tepla pro materiály LFX 035, LFX 038c a LFX 044 při různých dobách a teplotách vytvrzování, a to jak mikroobjemu, pomocí DSC, tak makroobjemu, získaného vytvrzením v lise.

K naplánování experimentu a vyhodnocení výsledků byl použit centrálně složený rotační experiment s dvěma nezávisle proměnnými – teplotou a časem.

Cíle diplomové práce se dají shrnout do tří bodů:

- zjištění teploty skelného přechodu, reakčního tepla, exotermních píků a stupně konverze pro materiály LFX 035, LFX 038c a LFX 044 pomocí DSC
- vytvoření 3D grafů pro zadané materiály na základě zjištěných hodnot
- porovnání získaných hodnot na DSC s hodnotami získanými vytvrzením v lise

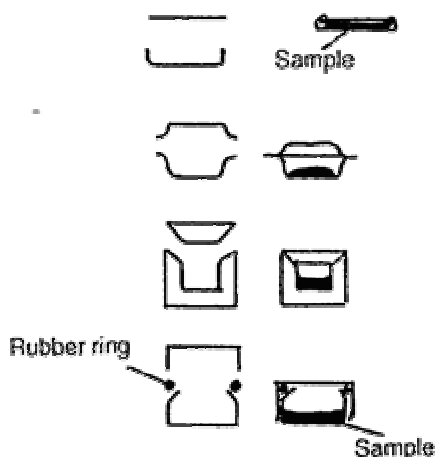
II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 PŘÍPRAVA VZORKŮ A JEJICH MĚŘENÍ

6.1 Příprava zkušebních vzorků

Pro měření bylo naváženo kolem 6,0 mg vzorku do speciálních nádobek.

Nádobky na měření vzorků mohou být z Al, Au, Ag, Pt nebo nerez oceli (o hmotnosti 10 - 300 mg), volba materiálu závisí na teplotě použití. Materiál nádobky nesmí reagovat se vzorkem. Vzorky mohou být ve formě fólií, desek, granulí, prášku či kapalné (o hmotnosti 1 - 7 mg).



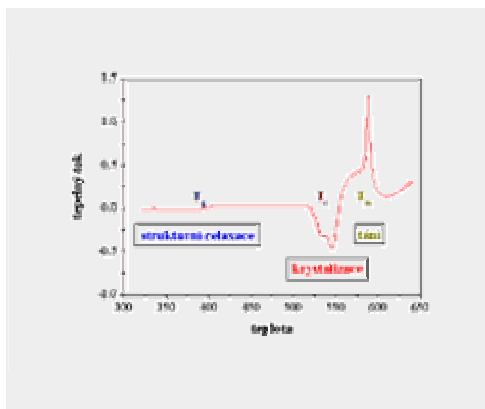
Obr. 30 Nádobky pro měření na DSC

6.1.1 Použitý materiál

Pro pokus byla použita epoxidová pryskyřice LFX 035, LFX 038c a LFX 044 na bázi bisfenolu-A a epichlorhydrinu, jejíž výhodou je malé smrštění a dobré mechanické vlastnosti. Nejprve byl připraven předpolymer a poté proběhla síťovací reakce na koncových reaktivních skupinách a reaktivních $-OH$ skupinách. Jako tvrdidlo byla použita u všech vzorků směs polyaminů. Vytvrzování pomocí aminů proběhlo za určité teploty a po stanovenou dobu. Úkolem bylo stanovit teplotu skelného přechodu, která ovlivňuje koncové vlastnosti materiálu. Tento materiál byl dodán firmou 5M, s.r.o., Boršice. Pro měření bylo připraveno devět vzorků z každého materiálu.

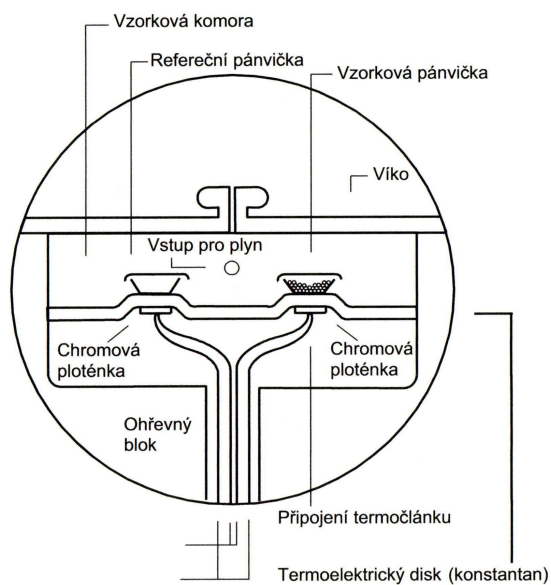
6.2 Použitý přístroj pro měření - DSC

Měření bylo prováděno na diferenciálním snímacím kalorimetru (DSC).



6.2.1 Teoretické základy metody DSC

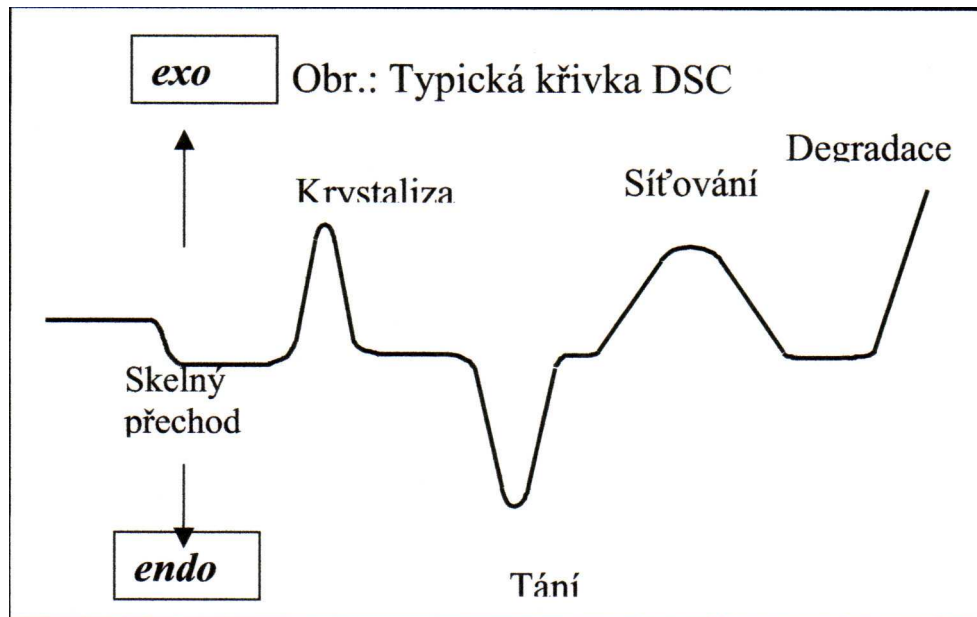
Diferenční snímací nebo skenovací termickou analýzu můžeme nazvat „obrácenou“ DTA (diferenciální termickou analýzou). Při této metodě se vzorek podrobuje lineárnímu ohřevu a rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu, se plynule měří. Uvnitř měrného pláště, který je normálně udržován na pokojové teplotě, jsou vmontovány dvě symetrické nádoby. Odporový teploměr a topný člen zabudovaný v nosiči vzorku slouží jako primární teplotní kontrola systému. Sekundární teplotní kontrolní systém měří teplotní diferenci mezi oběma nosiči a tento rozdíl upravuje na nulový kontrolou tepelného proudu, který je měřen. Jinými slovy řečeno, teplota vzorku je udržována izotermní se vzorkem srovnávacím dodáváním tepla do vzorku srovnávacího. Toto množství, potřebné k udržení izotermních podmínek, je zapisováno v závislosti na čase nebo teplotě. Neměří se tedy diferenční teplota jako u klasické DTA, nýbrž elektrický příkon potřebný k udržení izotermních podmínek. Použití malých vzorků (miligramová množství), umístěných na kovových fóliích, snižuje tepelný spád na minimum. Malá tepelná kapacita celého systému dovoluje použít velké rychlosti ohřevu (desítky K/min) a zajišťuje velkou rozlišovací schopnost. Množství uvolněného tepla je tedy úměrné množství elektrické energie spotřebované na zahřátí vzorku (standardu). Jde tedy o kalorimetrickou metodu.[16]



Obr. 31 Průřez DSC

6.2.2 Využití DSC:

- určení měrné tepelné kapacity c_p
- stanovení teploty skelného přechodu T_g
- určení krystalinity X_c , tepla krystalizace ΔH_f a rychlosti krystalizace
- určení teploty tání T_m , tepla tání ΔH_m a stability krystalů
- sledování kinetiky termické a oxidační degradace
- studium kinetiky polymerace



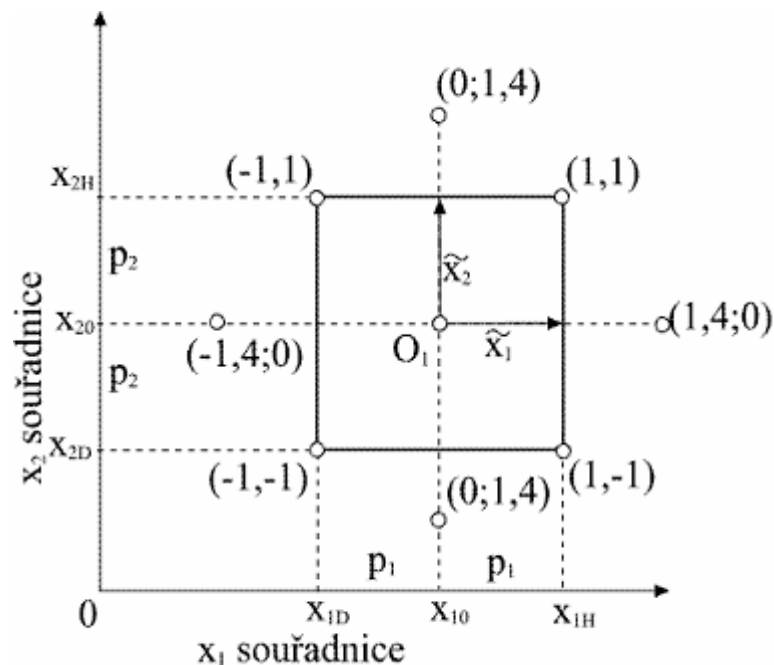
Obr. 32 Typická křivka DSC

7 VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ

7.1 Centrálně složený rotační experiment

Pro zjištění vlivu vzájemného poměru dvou nezávisle proměnných na průběh vytvrzující reakce byl využit rotační centrálně složený experiment. Tento experiment má široké uplatnění v nejrůznějších oblastech výzkumu. Jeho výhodou je úspora v počtu pokusů nutných pro zjištění vlivu jednotlivých faktorů.

Prezentovaný experiment je dvoufaktorový - popisuje vliv teploty a času vytvrzování.



Obr. 33 Plán rotačního centrálně složeného experimentu pro dva faktory

Základem úspěšného provedení rotačního centrálně složeného experimentu je správné určení tzv. středu experimentu (centra). Střed experimentu je hlavní poměr obou faktorů, ze kterého se vychází, ostatní pokusy jsou symetricky rozloženy kolem něho. Je označován jako $O_1 = (x_{10}, x_{20})$ a jeho souřadnice jsou :

x_{10} – střed experimentu na ose x_1

x_{20} – střed experimentu na ose x_2

Protože každý faktor v experimentu nabývá jen dvou hodnot (horní a dolní), můžeme pro usnadnění výpočtů provést tzv. kódování, tj. přechod od skutečných nezávisle proměnných na bezrozměrné kódované proměnné. Horní hranici potom označujeme (+1) a dolní hranici (-1). Tento přechod lze vyjádřit tímto vztahem:

$$\tilde{x}_i = \frac{x_i - x_{i0}}{p_i} \quad \text{pro } i = 1, 2. \quad (27)$$

kde: x_i – hodnota skutečné nezávisle proměnné

x_{i0} – střed experimentu na ose i

p_i – krok (interval) změn, značí se p_1 pro teplotu 1 a p_2 pro čas 2. Je dán tímto vztahem:

$$p_i = \frac{x_{iH} - x_{iD}}{2} \quad \text{pro } i = 1, 2. \quad (28)$$

kde: x_{iH} – horní hranice (nejvyšší teplota nebo nejdelší čas)

x_{iD} – dolní hranice (nejnižší teplota nebo nejkratší čas)

Tab. 4 Rozpis horních a dolních hranic základních bodů obou faktorů do bezrozměrných proměnných

x_{1D}	x_{10}	x_{1H}
x_{2D}	x_{20}	x_{2H}
-1	0	1

Tab. 5 Rozpis rotačního centrálně složeného experimentu pro dva faktory

Číslo pokusu	\tilde{x}_0	\tilde{x}_1	\tilde{x}_2	odezva y_u	
1	+1	-1	-1	y_1	Základní body
2	+1	+1	-1	y_2	
3	+1	-1	+1	y_3	
4	+1	+1	+1	y_4	
5	+1	$-\sqrt{2}$	0	y_5	Axiální (hvězdné) body
6	+1	$+\sqrt{2}$	0	y_6	
7	+1	0	$-\sqrt{2}$	y_7	
8	+1	0	$+\sqrt{2}$	y_8	
9	+1	0	0	y_9	Střed (centr) experimentu
10	+1	0	0	y_{10}	
11	+1	0	0	y_{11}	
12	+1	0	0	y_{12}	
13	+1	0	0	y_{13}	

Rotační centrálně složený experiment se skládá z několika druhů bodů. Ty první jsou tzv. základní a tvoří základní plán experimentu, nabývají jen maximálních a minimálních hodnot. K těmto základním bodům jsou doplněny tzv. axiální body, mají vždy jeden faktor s nulovou hodnotou v bezrozměrných proměnných a druhý nabývá hodnoty $+\sqrt{2}$. Jako poslední je střed experimentu, je to bod o souřadnicích (0, 0) v bezrozměrných proměnných.

Podstatou vyhodnocení dvoufaktorového rotačního centrálně složeného experimentu je lineární regrese metodou nejmenších čtverců. Experiment je uspořádán tak, aby vektory měření x_1 , x_2 byly navzájem ortogonální, čímž se dosáhne nejvyšší vypovídací schopnosti naměřených dat pro lineární matematický model. Tomuto postupu se říká ortogonální plánování experimentů.

Teplota a čas vytvrzování představují ony dva faktory a zjišťujeme jejich vliv na modul pružnosti v ohybu, pevnost v ohybu, hodnotu rázové houževnatosti a teploty skelného přechodu. Matematický model je lineární vzhledem k hledaným regresním parametrům, kterých je v tomto případě šest, a obsahuje absolutní člen hodnoty koncentrace v lineárním a kvadratickém tvaru a jejich součin. Vyhodnocením se získá určitá představa o vlivu jednotlivých faktorů na měřenou veličinu.

Regresní rovnice (odezva) je rovna následujícímu vztahu :

$$y = b_0 \cdot x_0 + b_1 \cdot \tilde{x}_1 + b_2 \cdot \tilde{x}_2 + b_{11} \cdot \tilde{x}_1^2 + b_{22} \cdot \tilde{x}_2^2 + b_{12} \cdot \tilde{x}_1 \cdot \tilde{x}_2 \quad (29)$$

kde b_0 , b_1 , b_2 , b_{11} , b_{22} , b_{12} jsou regresní koeficienty, jejichž přesnější získání je součástí statistické teorie popsané v literatuře. [14], [7]

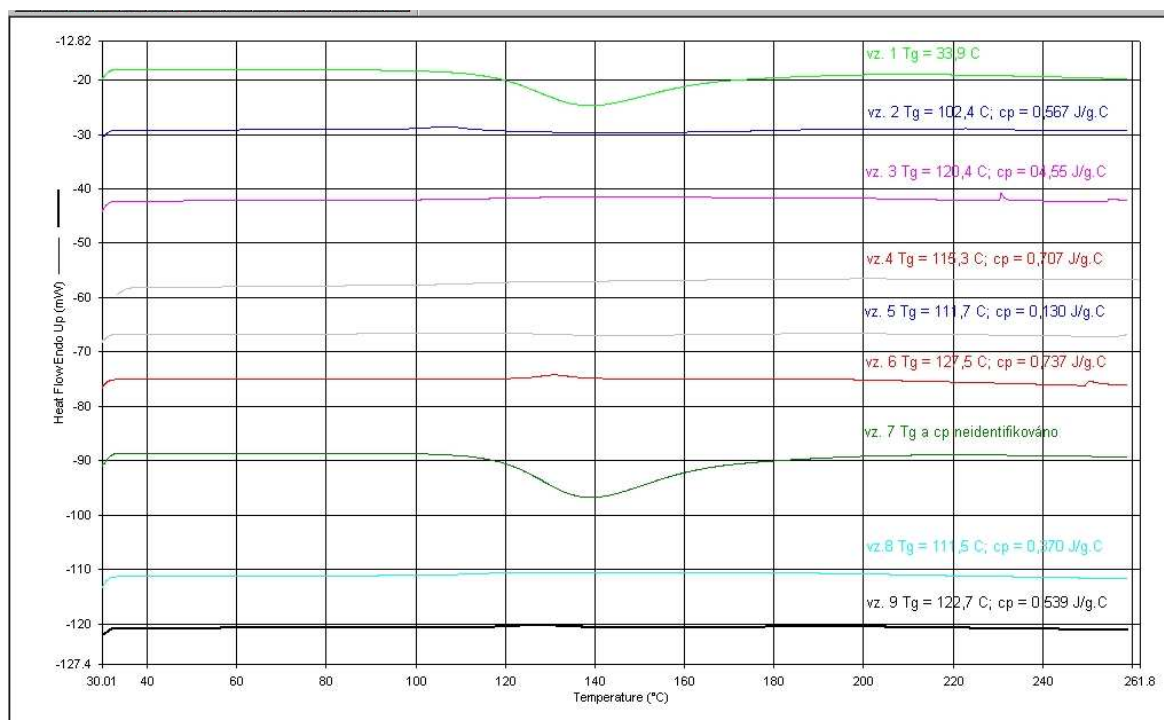
7.2 Výsledky měření pro materiály LFX 035, LFX 038c, LFX 044

Tab. 6 Rozpis rotačního centrálně složeného experimentu pro vytvrzování materiálů LFX 035, LFX 038c a LFX 044

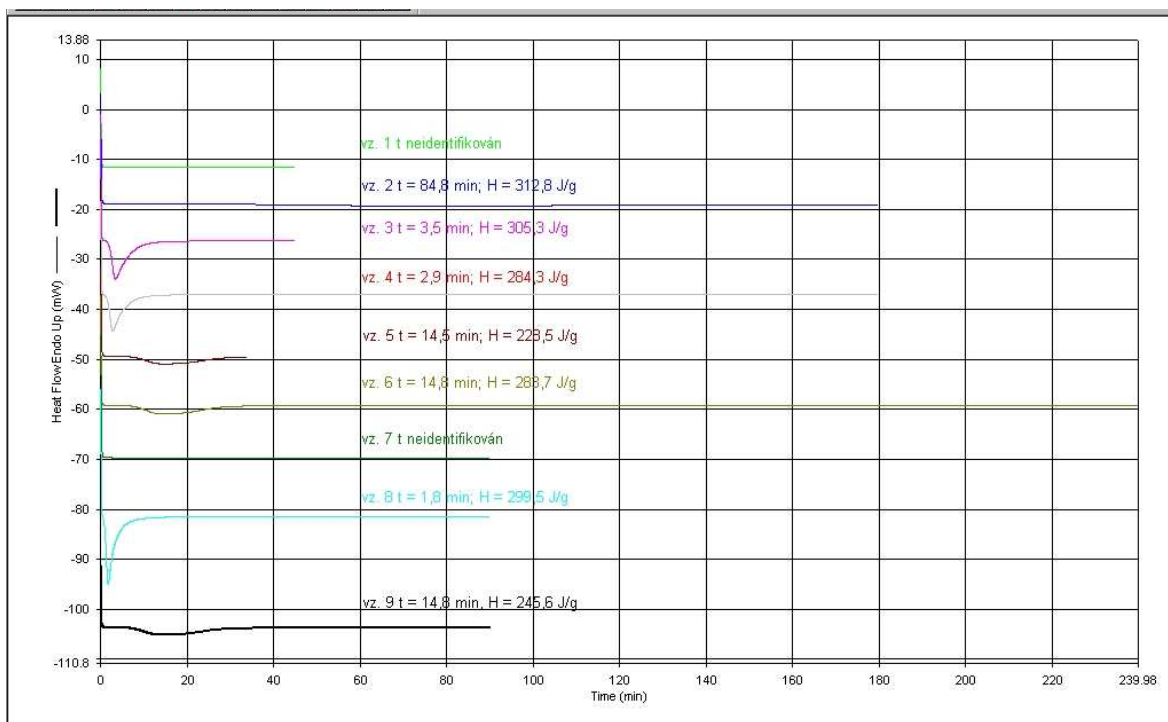
Číslo pokusu	x_0	x_1	x_2	t (min)	T (°C)
1	+1	-1	-1	45	90
2	+1	+1	-1	180	90
3	+1	-1	+1	45	130
4	+1	+1	+1	180	130

5	+1	-1,414	0	34	110
6	+1	+1,414	0	240	110
7	+1	0	-1,414	90	82
8	+1	0	+1,414	90	140
9	+1	0	0	90	110

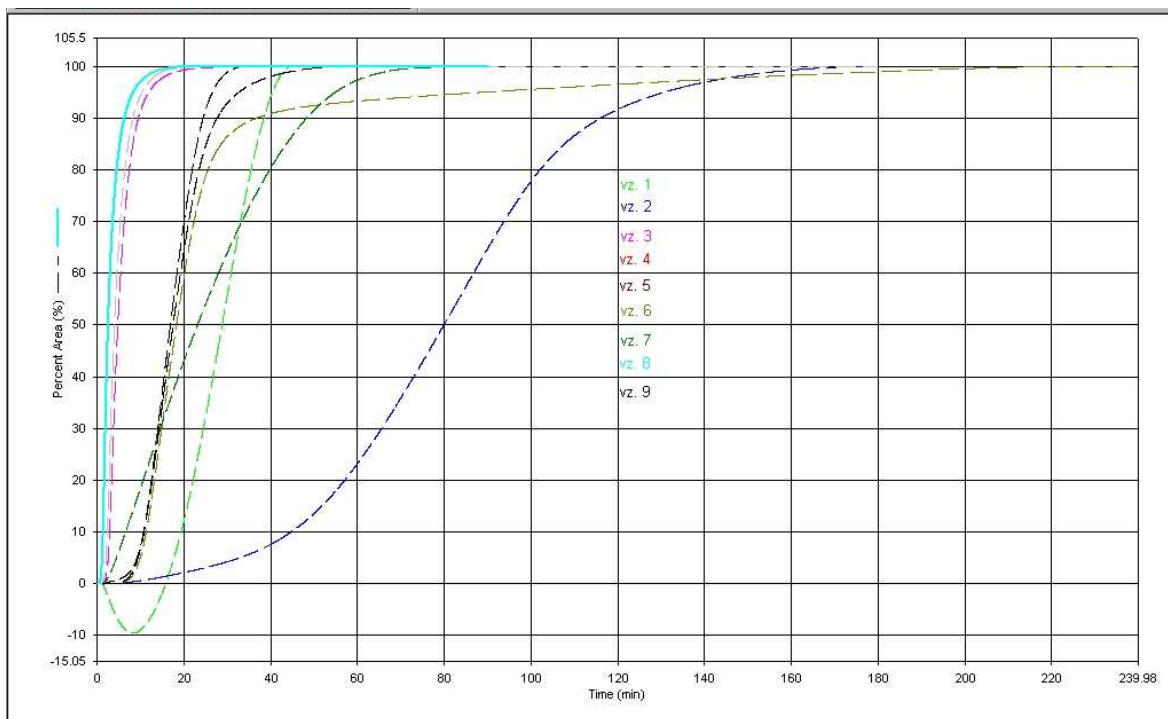
7.2.1 Materiál LFX 035 vytvrzovaný v DSC



Obr. 34 Graf teplot skelného přechodu a měrné tepelné kapacity pro LFX 035

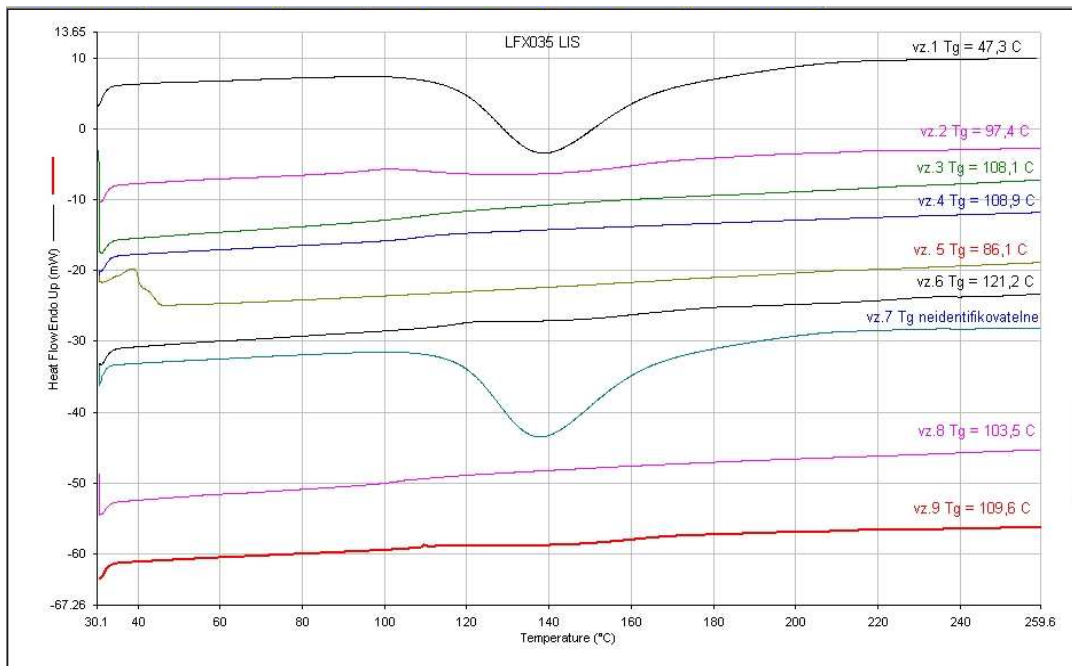


Obr. 35 Graf exotermních píků a reakčního tepla dle CSRE pro LFX 035



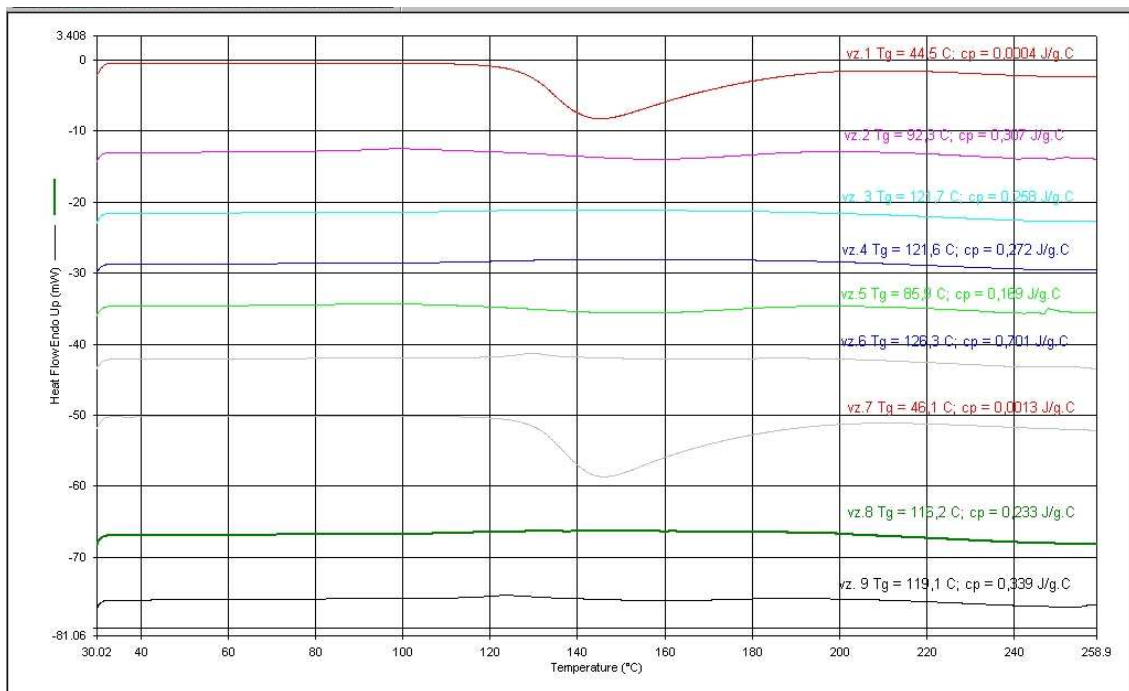
Obr. 36 Graf závislosti stupně konverze na čase pro LFX 035

7.2.2 Materiál LFX 035 vytvrzovaný v lise

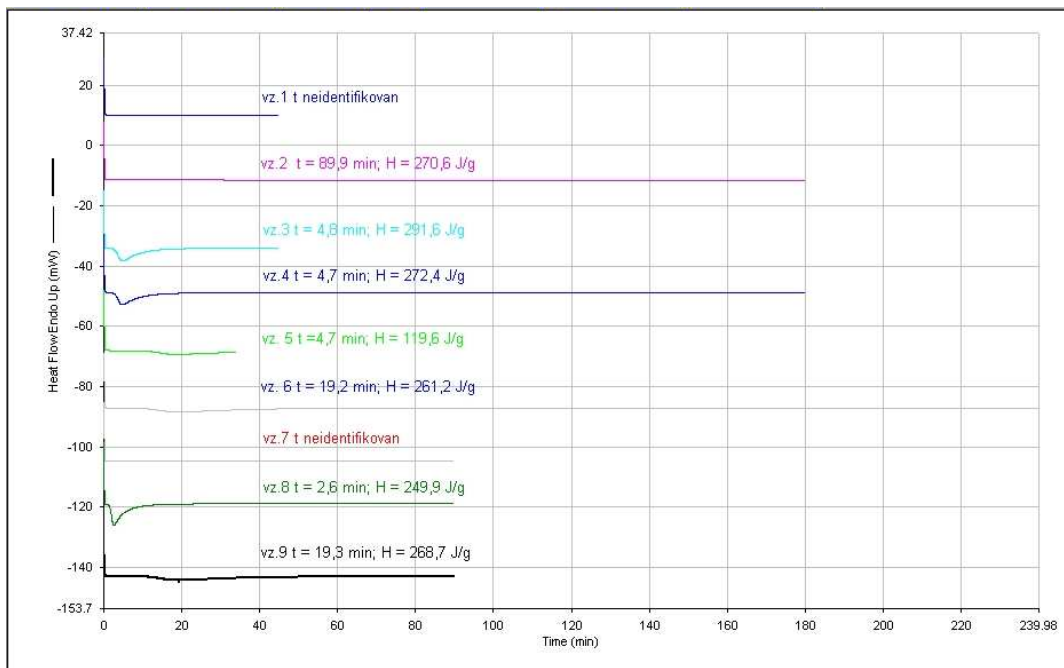


Obr. 37 Graf teplot skelného přechodu pro LFX 035

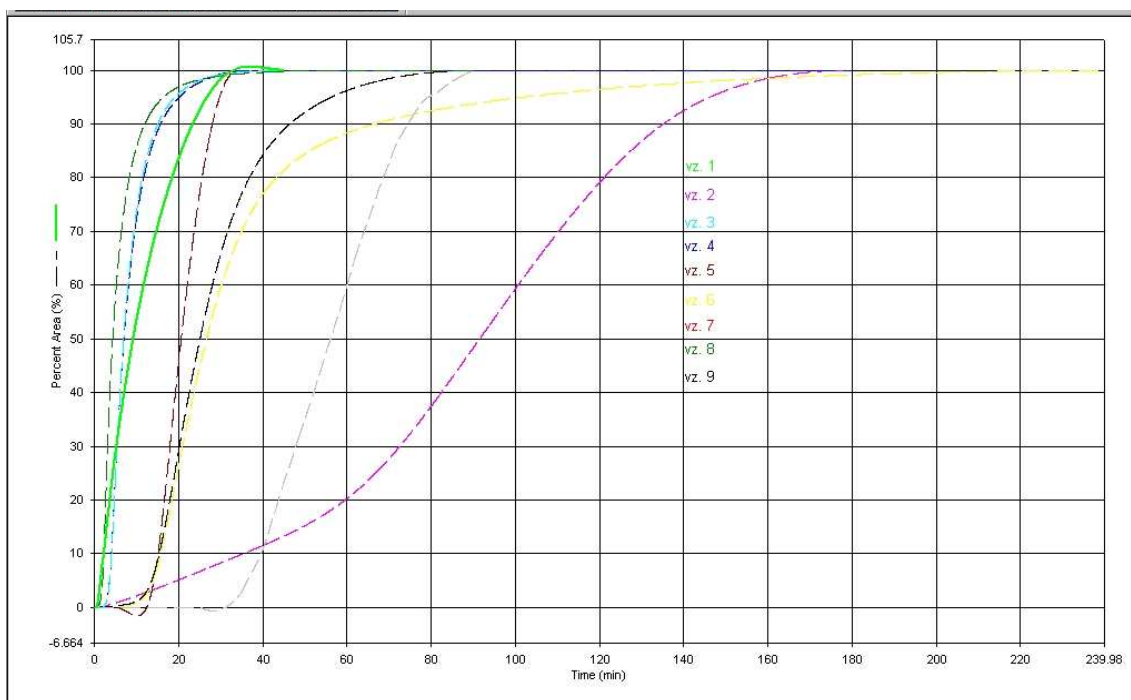
7.2.3 Materiál LFX 038c vytvrzovaný v DSC



Obr. 38 Graf teplot skelného přechodu a měrné tepelné kapacity pro LFX 038c

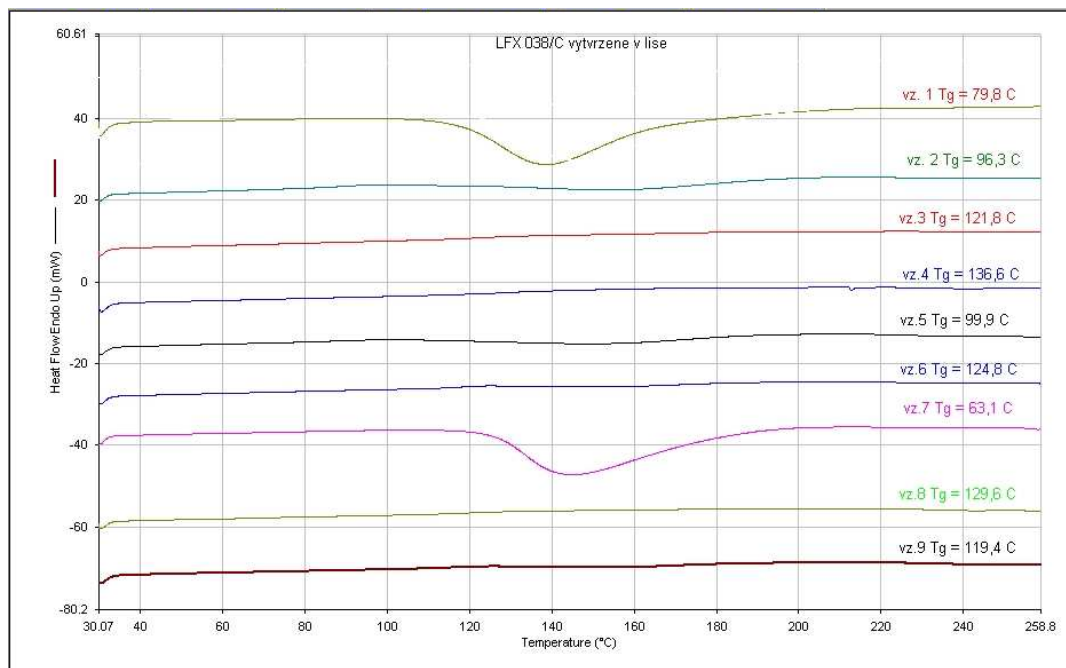


Obr. 39 Graf exotermních píků a reakčního tepla dle CSRE pro LFX 038c



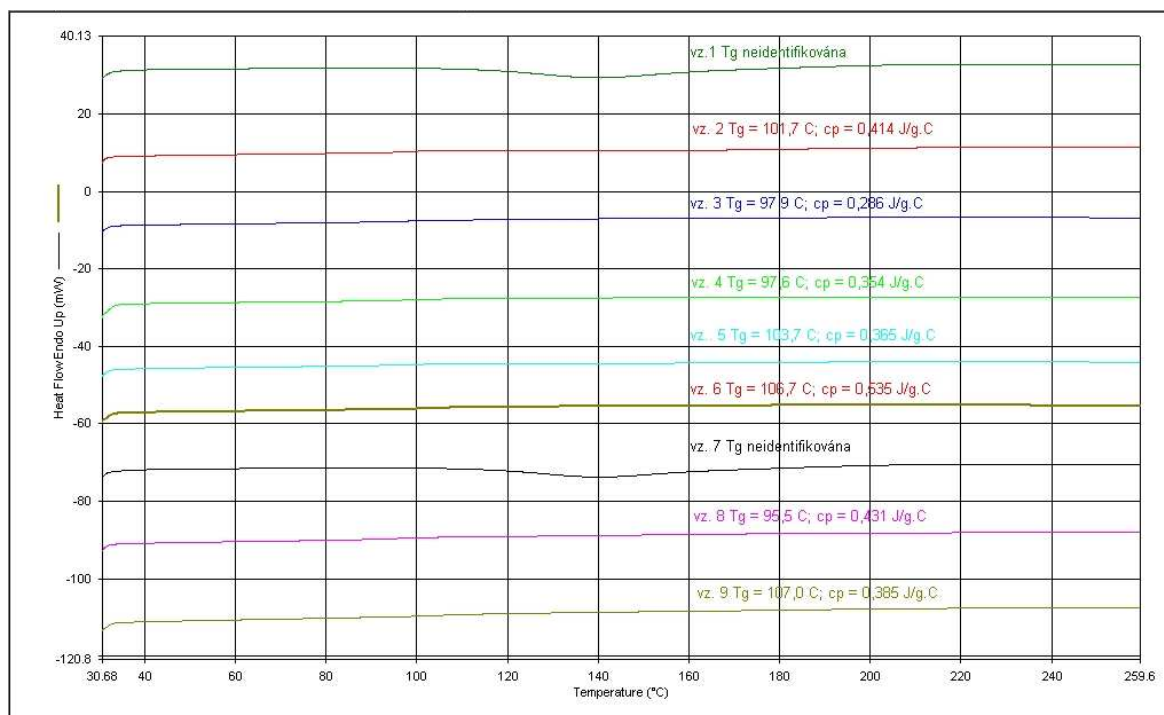
Obr. 40 Graf závislosti stupně konverze na čase pro LFX 038c

7.2.4 Materiál LFX 038c vytvrzovaný v lise

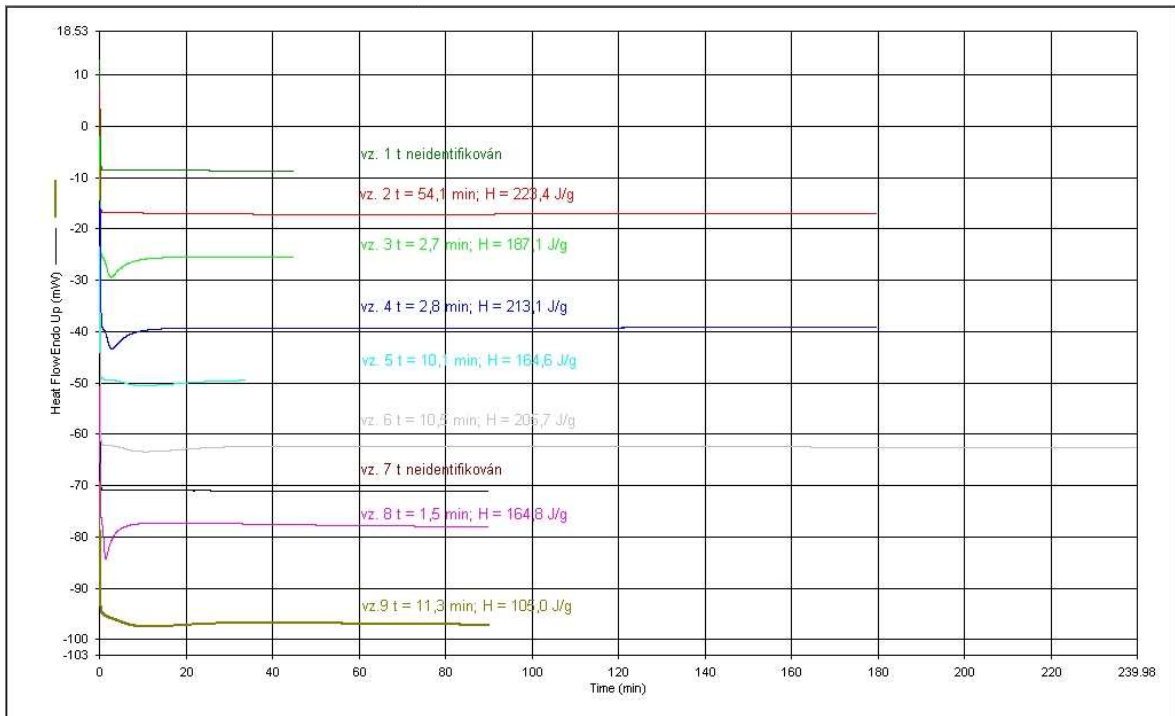


Obr. 41 Graf teplot skelného přechodu pro LFX 038c

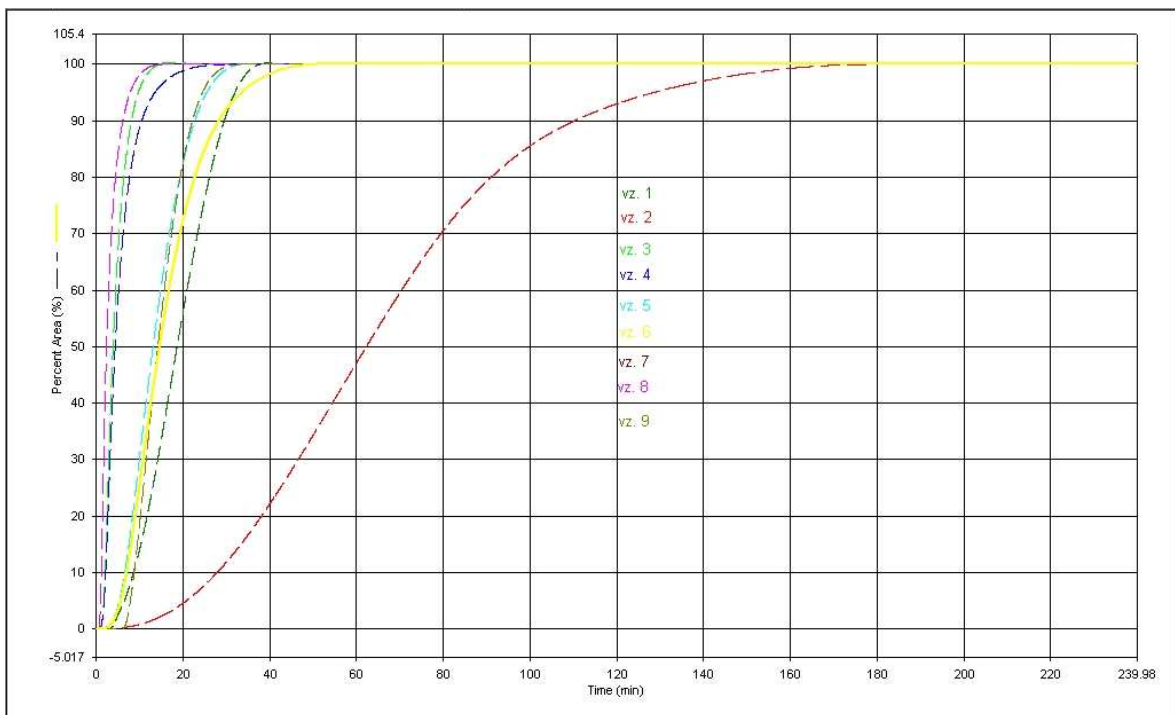
7.2.5 Materiál LFX 044 vytvrzovaný v DSC



Obr. 42 Graf teplot skelného přechodu a měrné tepelné kapacity pro LFX 044

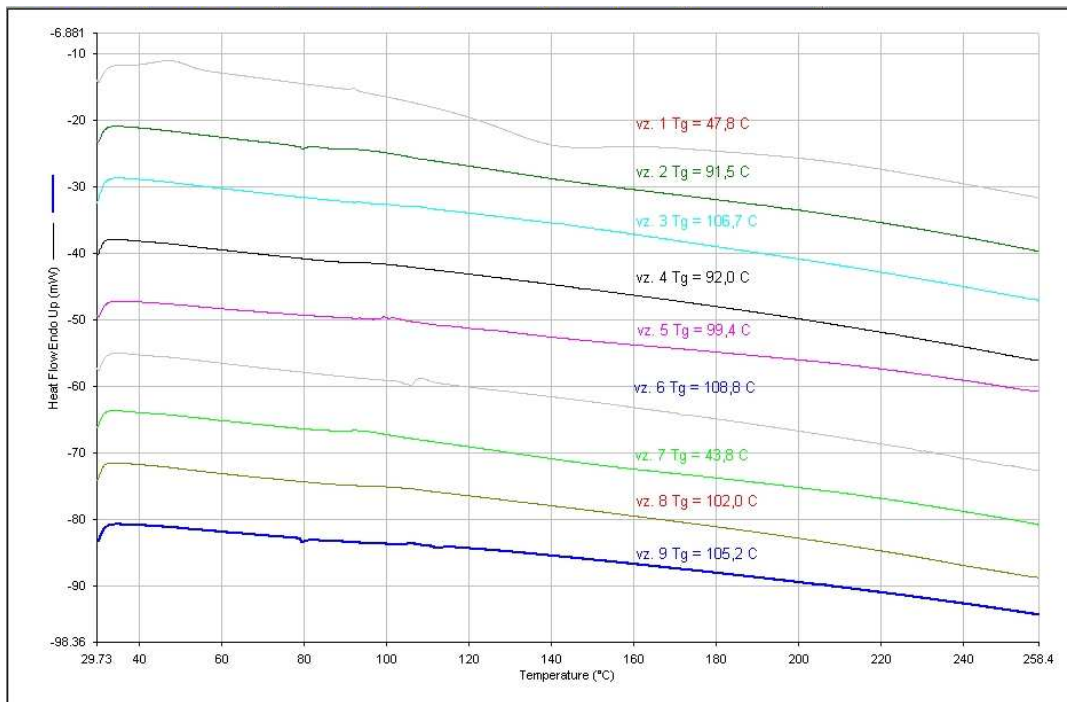


Obr. 43 Graf exotermních píků a reakčního tepla dle CSRE pro LFX 044



Obr. 44 Graf závislosti stupně konverze na čase pro LFX 044

7.2.6 Materiál LFX 044 vytvrzovaný v lise



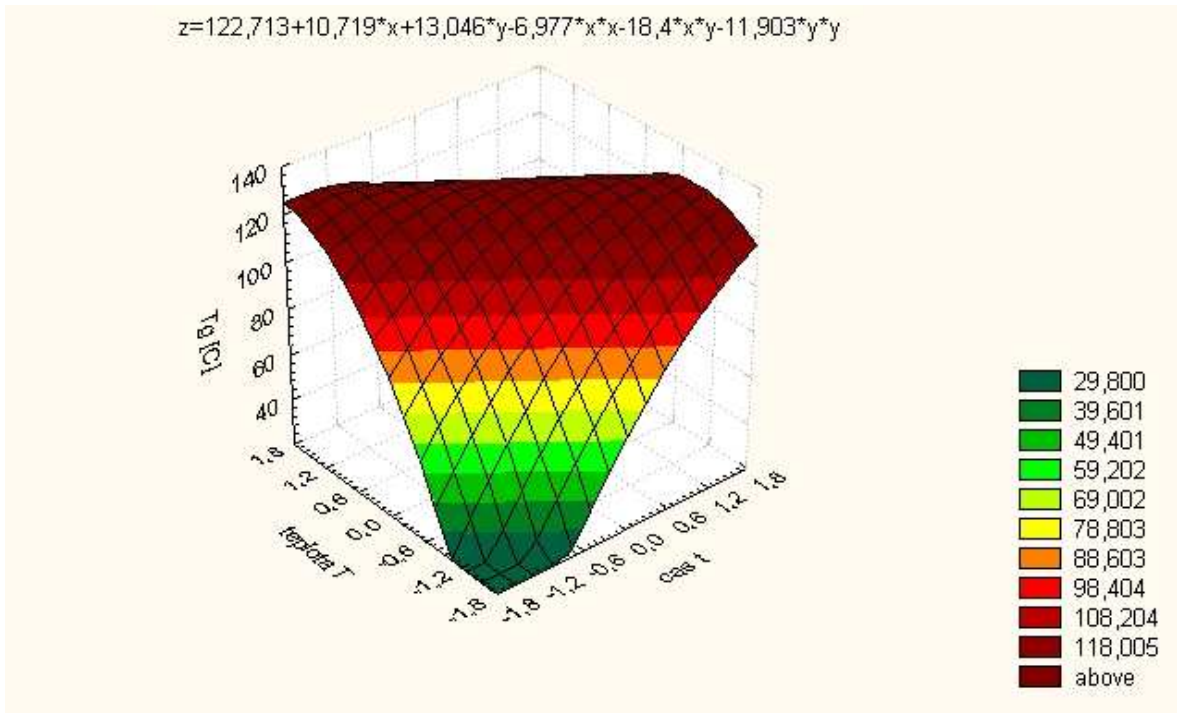
Obr. 45 Graf teplot skelného přechodu pro LFX 044

8 POROVNÁNÍ ZÍSKANÝCH HODNOT NA DSC S HODNOTAMI ZÍSKANÝMI VYTVRZENÍM V LISE

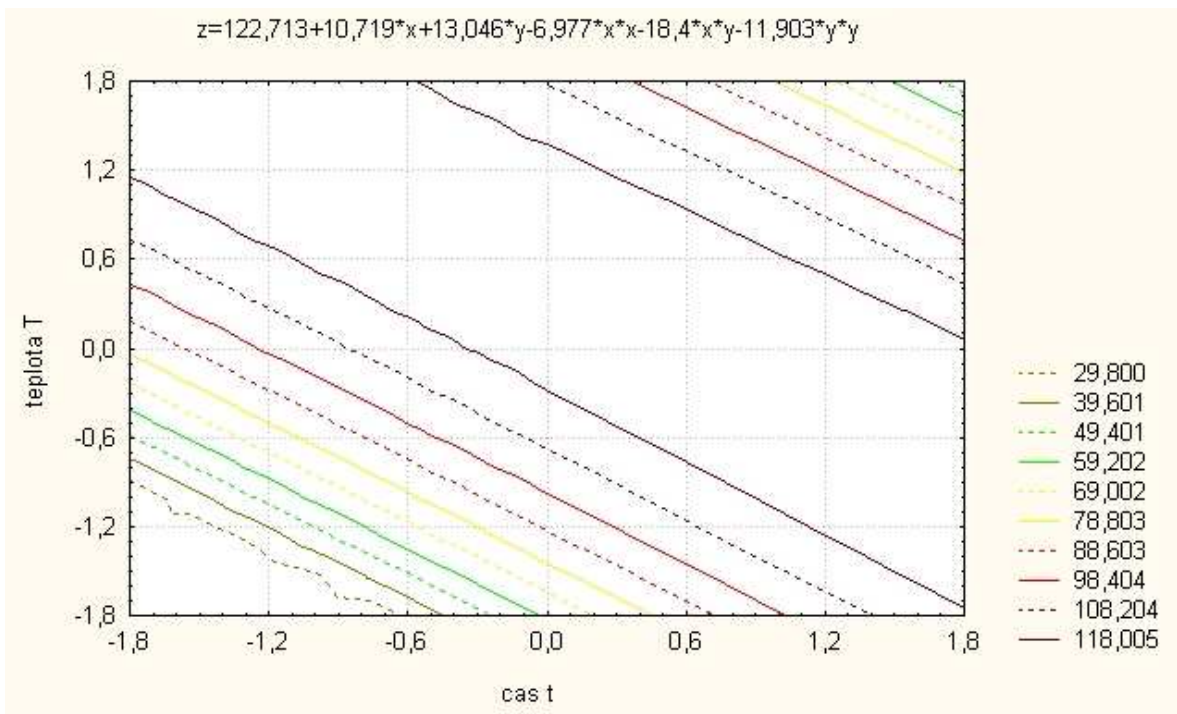
8.1 Závislost teploty skelného přechodu na čase a teplotě vytvrzování pro materiál LFX 035

Tab. 7 Výsledky měření na DSC pro LFX 035

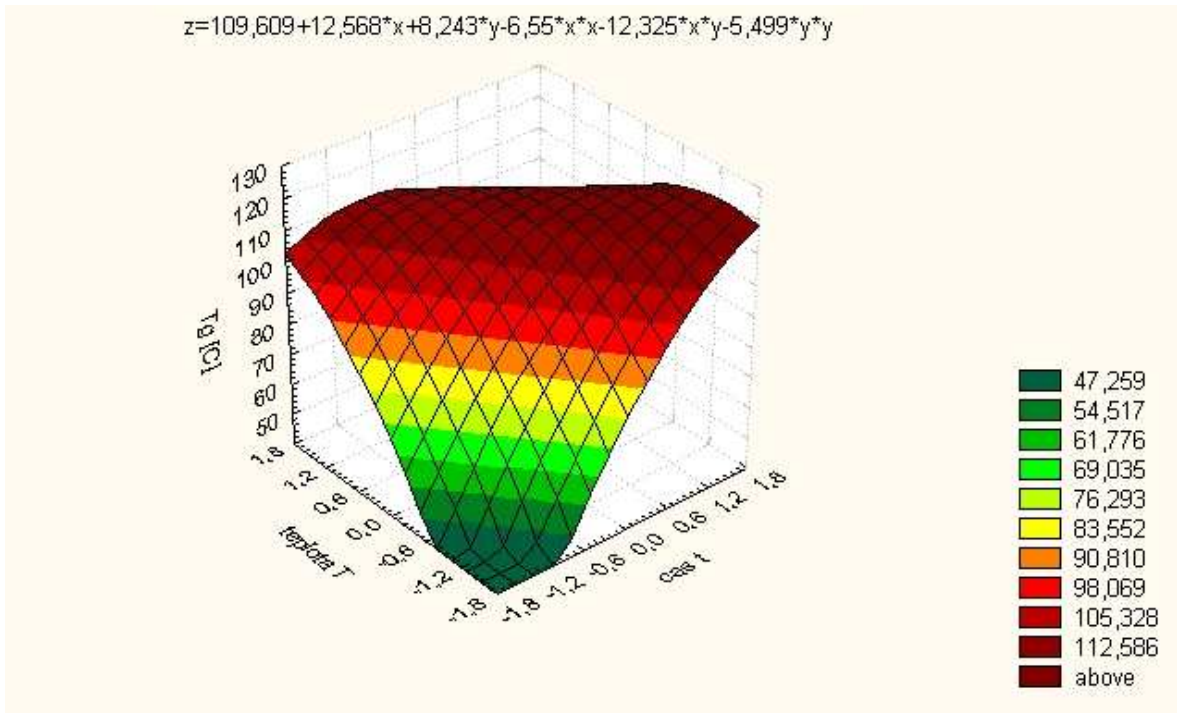
LFX 035	x_0	x_1	x_2	T_{g-lis} [°C]	T_{g-DSC} [°C]	H_{celk} [J/g]	$H_{rez.}$ [J/g]	Pík [min]	C_p [J/g·°C]	t [min]	T [°C]
1	+1	-1	-1	47,3	33,9	-	185,636	-	-	45	90
2	+1	+1	-1	97,4	102,4	312,8	-	84,8	0,567	180	90
3	+1	-1	+1	108,1	120,4	305,3	-	3,5	04,55	45	130
4	+1	+1	+1	108,9	115,3	284,3	-	2,9	0,707	180	130
5	+1	-1,414	0	86,1	111,7	228,5	-	14,5	0,130	34	110
6	+1	+1,414	0	121,2	127,5	288,7	-	14,8	0,737	240	110
7	+1	0	-1,414	-	-	-	173,543	-	-	90	82
8	+1	0	+1,414	103,5	111,5	299,5	-	1,8	0,370	90	140
9	+1	0	0	109,6	122,7	245,6	-	14,8	0,539	90	110



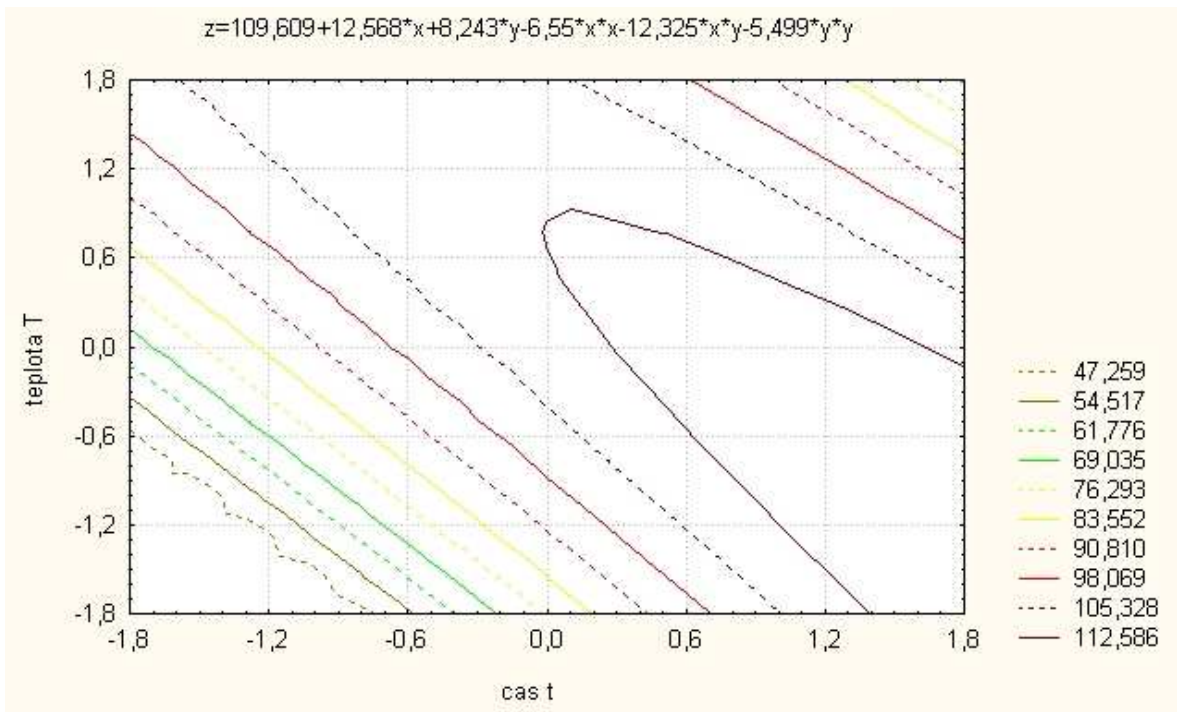
Obr. 46 Graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro malý objem pro LFX 035



Obr. 47 Vrstevnicový graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro malý objem pro LFX 035



Obr. 48 Graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro velký objem pro LFX 035



Obr. 49 Vrstevnicový graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro velký objem pro LFX 035

Obr. 46 a Obr. 48 znázorňují závislost teploty skelného přechodu (T_g) na teplotě a čase vytvrzování pro materiál LFX 035 pomocí 3D grafu, z kterého lze vyčíst jednotlivé závislosti.

Z obrázku je patrné, že při nízkých teplotách T i časech vytvrzování t , je T_g velmi nízké, jen kolem 40°C . Hodnota T_g roste se zvyšující se teplotou a částečně i časem vytvrzování. Nejvyšších hodnot T_g , jak u vzorku vytvrzovaného v DSC, tak u vzorku vytvrzovaného v lise, bylo dosaženo jednak při střední vytvrzovací teplotě ($T = 110^\circ\text{C}$) v kombinaci s delšími časy, kde T_g dosahuje hodnot kolem 120°C . Podobných hodnot však dosahují oba vzorky při vyšší vytvrzovací teplotě ($T = 130^\circ\text{C}$) s kratší dobou vytvrzování ($t = 45\text{min.}$).

Proces závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro vzorek LFX 035 byl vyhodnocen na základě tabulkových hodnot (Tab. 8) a 3D grafů (Obr. 46 a Obr. 48), zvýrazněné sloupce v této tabulce vypovídají o nejvyšších hodnotách. V tabulce jsou zapsány hodnoty T_g naměřené i vypočtené (dle matematického modelu), ale i procentuální rozdíl mezi nimi

Nepatrné rozdíly hodnot T_g u malého a velkého objemu jsou způsobeny rozdílnou dobou chlazení vzorků. Doba chlazení vzorků v DSC je několikanásobně kratší než je doba chlazení v lise.

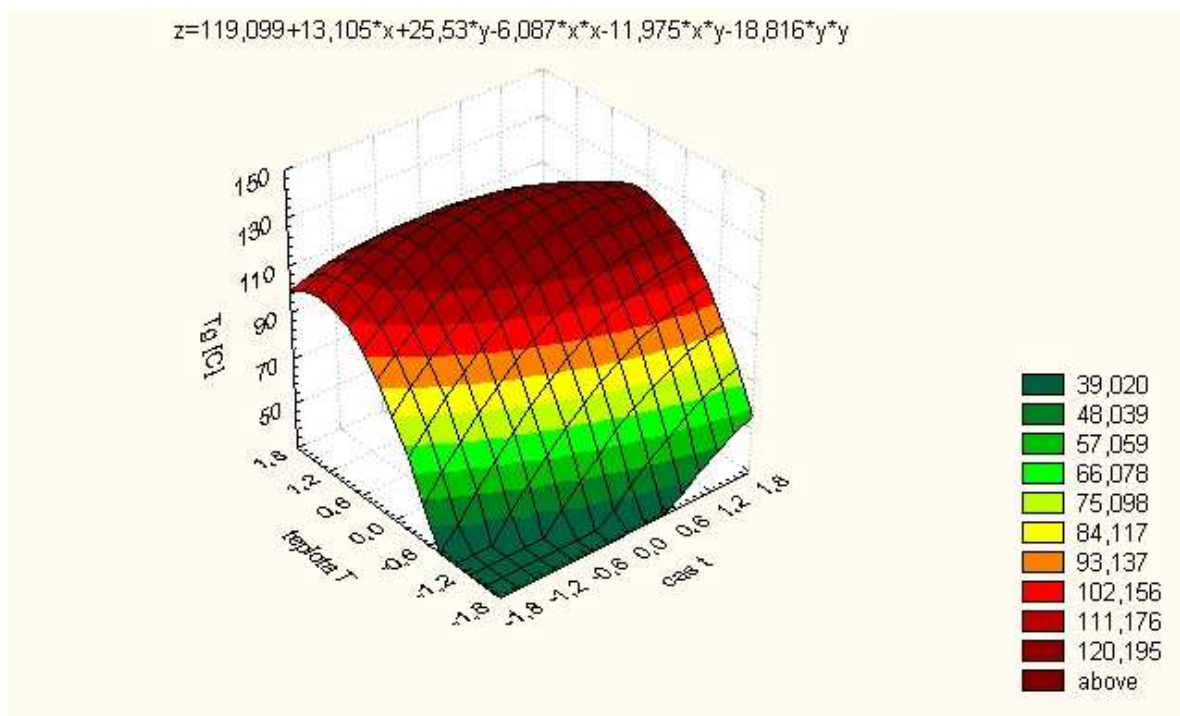
Tab. 8 Naměřené a vypočtené hodnoty T_g vzorku LFX 035 v závislosti na čase a teplotě vytvrzování, jejich % rozdíl

Číslo pokusu	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t [min]	45	180	45	180	34	240	90	90	90
T [$^\circ\text{C}$]	90	90	130	130	110	110	82	140	110
T_g naměř.-lis [$^\circ\text{C}$]	47,3	97,4	108,1	108,9	86,1	121,2	-	103,5	109,6
T_g naměř.- DSC [$^\circ\text{C}$]	33,9	102,4	120,4	115,3	111,7	127,5	-	111,5	122,7
T_g vypoč.-lis [$^\circ\text{C}$]	64,2	114,21	105,56	106,05	78,74	114,29	86,96	110,27	109,61
% rozdíl	-36,20	-17,26	2,35	2,62	8,55	5,71	-	-6,54	-0,008
T_g vypoč.- DSC [$^\circ\text{C}$]	61,62	119,96	124,61	109,15	93,61	123,92	80,47	117,36	122,71
% rozdíl	-81,76	-17,14	-3,49	5,34	16,20	2,81	-	-5,26	-0,011

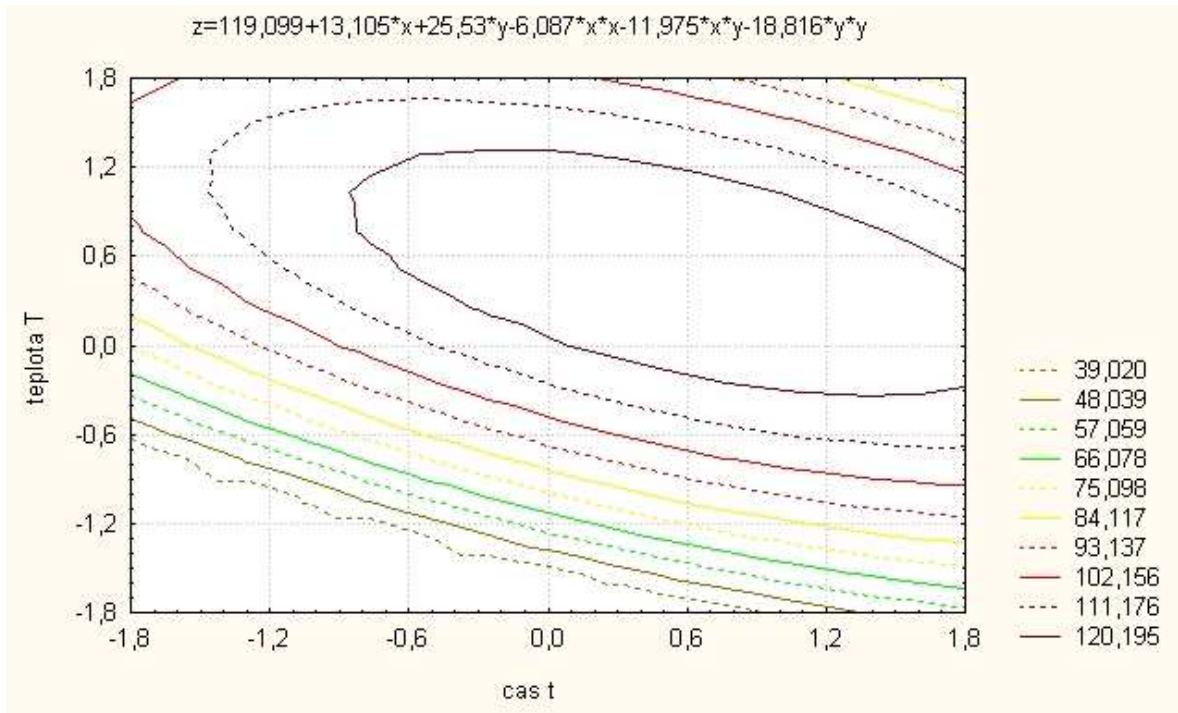
8.2 Závislost teploty skelného přechodu na čase a teplotě vytvrzování pro materiál LFX 038c

Tab. 9 Výsledky měření na DSC pro LFX 038c

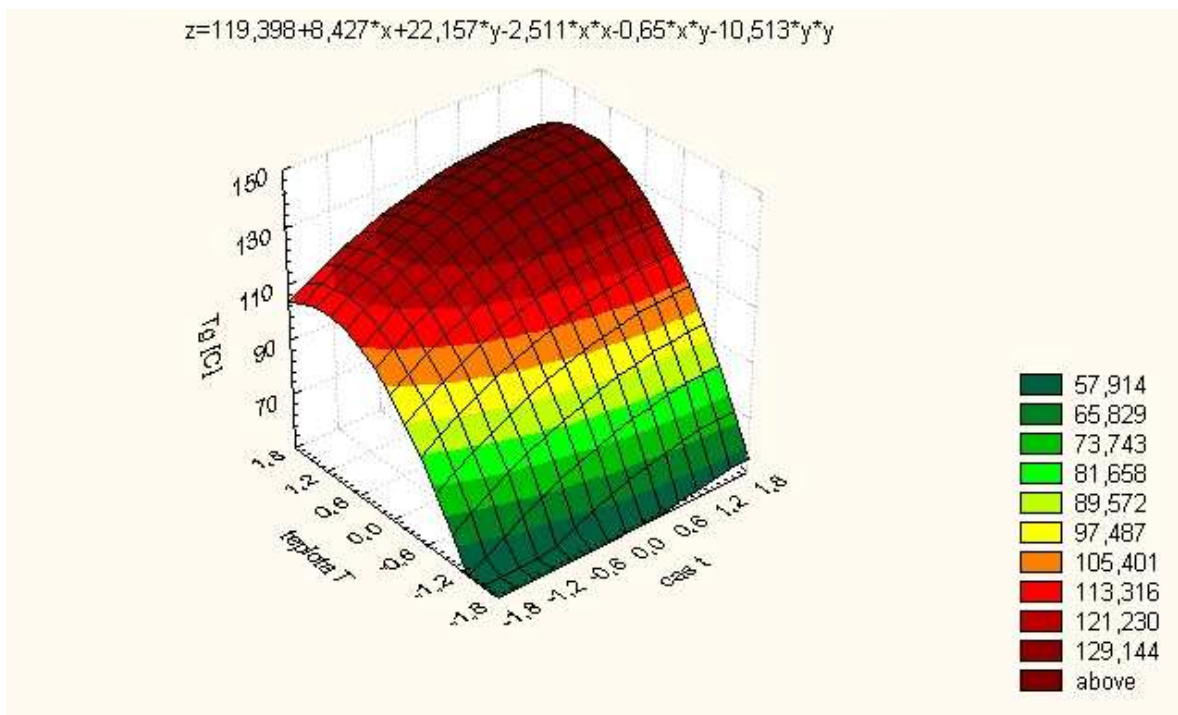
LFX 038c	x_0	x_1	x_2	T_{g-lis} [°C]	T_{g-DSC} [°C]	H_{celk} [J/g]	$H_{rez.}$ [J/g]	Pík [min]	C_p [J/g.°C]	t [min]	T [°C]
1	+1	-1	-1	79,8	44,5	-	180,947	-	0,0004	45	90
2	+1	+1	-1	96,3	92,3	270,6	-	89,9	0,307	180	90
3	+1	-1	+1	121,8	121,7	291,6	-	4,8	0,258	45	130
4	+1	+1	+1	136,6	121,6	272,4	-	4,7	0,272	180	130
5	+1	-1,414	0	99,9	85,9	119,6	-	4,7	0,189	34	110
6	+1	+1,414	0	124,8	126,3	261,2	-	19,2	0,701	240	110
7	+1	0	-1,414	63,1	46,1	-	177,208	-	0,0013	90	82
8	+1	0	+1,414	129,6	116,2	249,9	-	2,6	0,233	90	140
9	+1	0	0	119,4	119,1	268,7	-	19,3	0,339	90	110



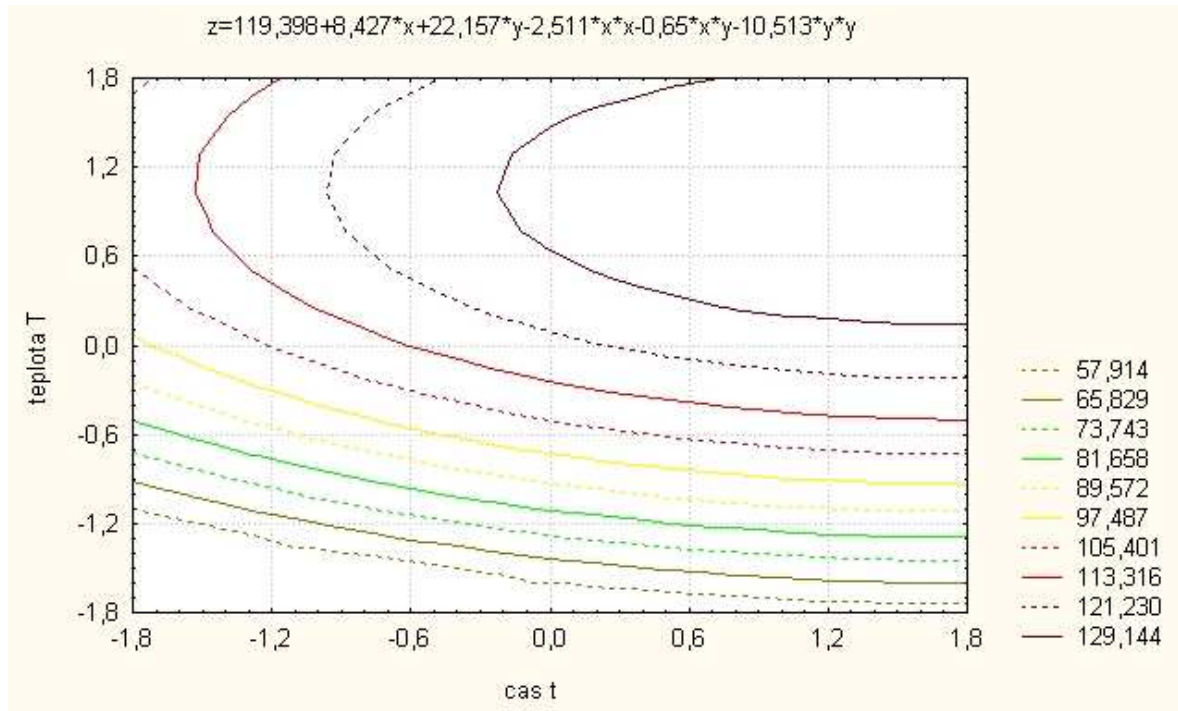
Obr. 50 Graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro malý objem pro LFX 038c



Obr. 51 Vrstevnicový graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro malý objem pro LFX 038c



Obr. 52 Graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro velký objem pro LFX 038c



Obr. 53 Vrstevnicový graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro velký objem pro LFX 038c

Obr. 50 a Obr. 52 zobrazuje závislost T_g na čase a teplotě vytvrzování pro vzorky LFX 038c. Zde se bylo možno přesvědčit, že při nízkých teplotách T a časech t byly naměřené hodnoty velmi nízké.

Bylo patrné, že hodnoty T_g se měnily spíše v závislosti na teplotě nežli na čase. Nejvyšší hodnoty T_g byly dosaženy kombinacemi poměrně širokého časového intervalu s rostoucí teplotou vytvrzování a tedy velmi malou závislostí na čase hodnoty T_g narůstaly.

Hodnota T_g při vytvrzování u vzorků LFX 038c stoupala úměrně s rostoucí teplotou do hodnoty $T = 130^\circ\text{C}$, poté vykazovala mírně klesající tendenci.

Nejvyšších hodnot dosáhla T_g u vzorku LFX 038c ve dvou případech kombinacemi různých hodnot teploty a času vytvrzování. Prvních vrcholných hodnot T_g dosáhla, když byla zvolena poměrně střední teplota vytvrzování $T = 110^\circ\text{C}$ v kombinaci s těmi nejvyššími časy $t = 240$ min. Touto kombinací vytvrzovacích teplot a časů bylo dosaženo hodnot dosahujících téměř $T_g = 126^\circ\text{C}$.

Podobné hodnoty T_g měla, jestliže byly spojeny nejvyšší teploty vytvrzování $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$ v poměrně širokém časovém intervalu (45 až 180 min).

Pro studium vztahu T_g v závislosti na čase a teplotě vytvrzování byly číselné hodnoty u vzorku LFX 038c převedeny do Tab. 10 a vyneseny do 3D grafů (Obr. 50 a Obr. 52). V tabulce jsou zapsány hodnoty T_g naměřené i vypočtené (dle matematického modelu), ale i procentuální rozdíl mezi nimi.

Odchytky hodnot T_g u malého a velkého objemu jsou způsobeny rozdílnou dobou chlazení vzorků. Doba chlazení vzorků v DSC je několikanásobně kratší než je doba chlazení v lise.

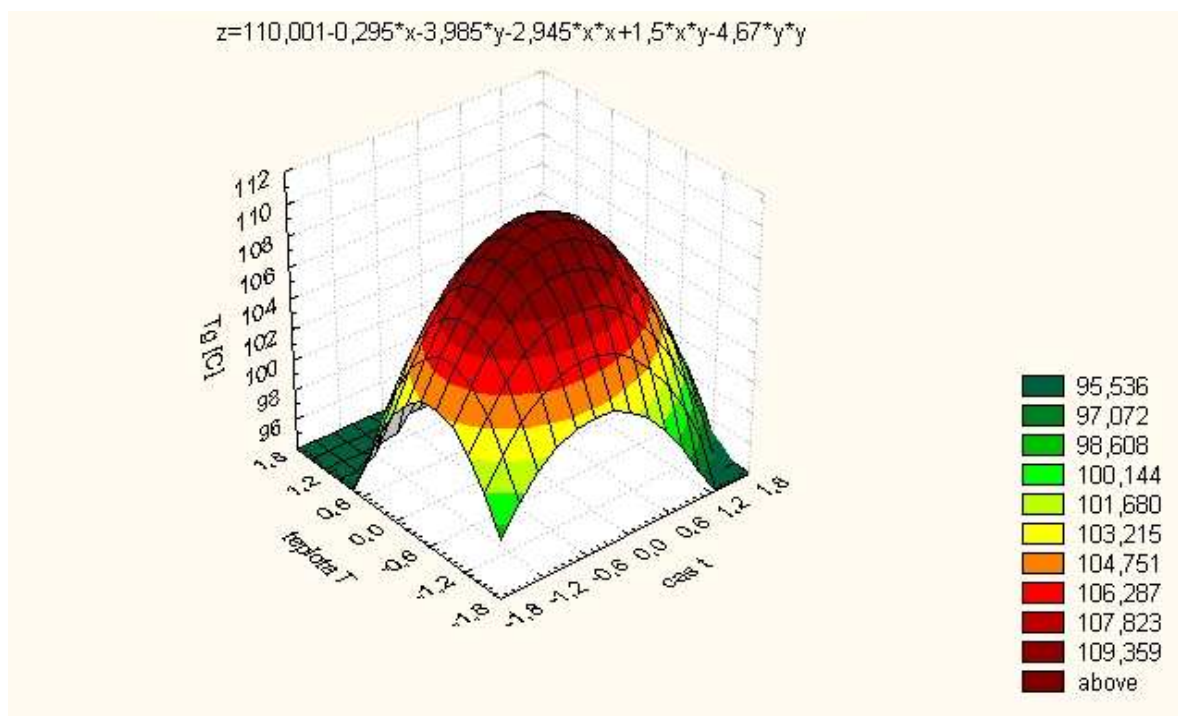
Tab. 10 Naměřené a vypočtené hodnoty T_g vzorku LFX 038c v závislosti na čase a teplotě vytvrzování, jejich % rozdíl

Číslo pokusu	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t [min]	45	180	45	180	34	240	90	90	90
T [°C]	90	90	130	130	110	110	82	140	110
T_g naměř. -lis [°C]	79,8	96,3	121,8	136,6	99,9	124,8	63,1	129,6	119,4
T_g naměř. - DSC [°C]	44,15	92,3	121,7	121,6	85,9	126,3	46,1	116,2	119,1
T_g vypoč.-lis [oC]	75,14	93,30	120,75	136,31	102,46	126,30	67,05	129,71	119,40
% rozdíl	5,84	3,12	0,86	0,21	-2,56	-1,20	0,009	-0,084	0,0016
T_g vypoč.- DSC [°C]	43,59	93,75	118,60	120,86	88,40	125,46	45,38	117,58	119,10
% rozdíl	2,05	-1,57	2,55	0,61	-2,91	0,67	0,011	-1,19	0,0008

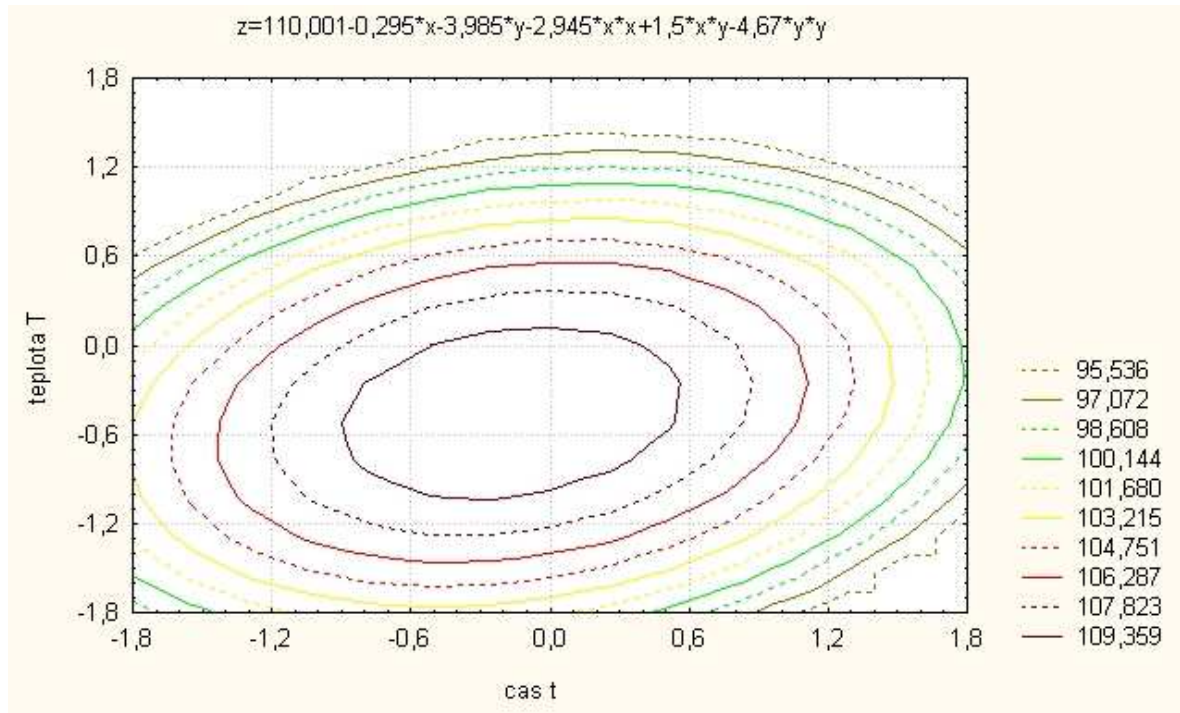
8.3 Závislost teploty skelného přechodu na čase a teplotě vytvrzování pro materiál LFX 044

Tab. 11 Výsledky měření na DSC pro LFX 044

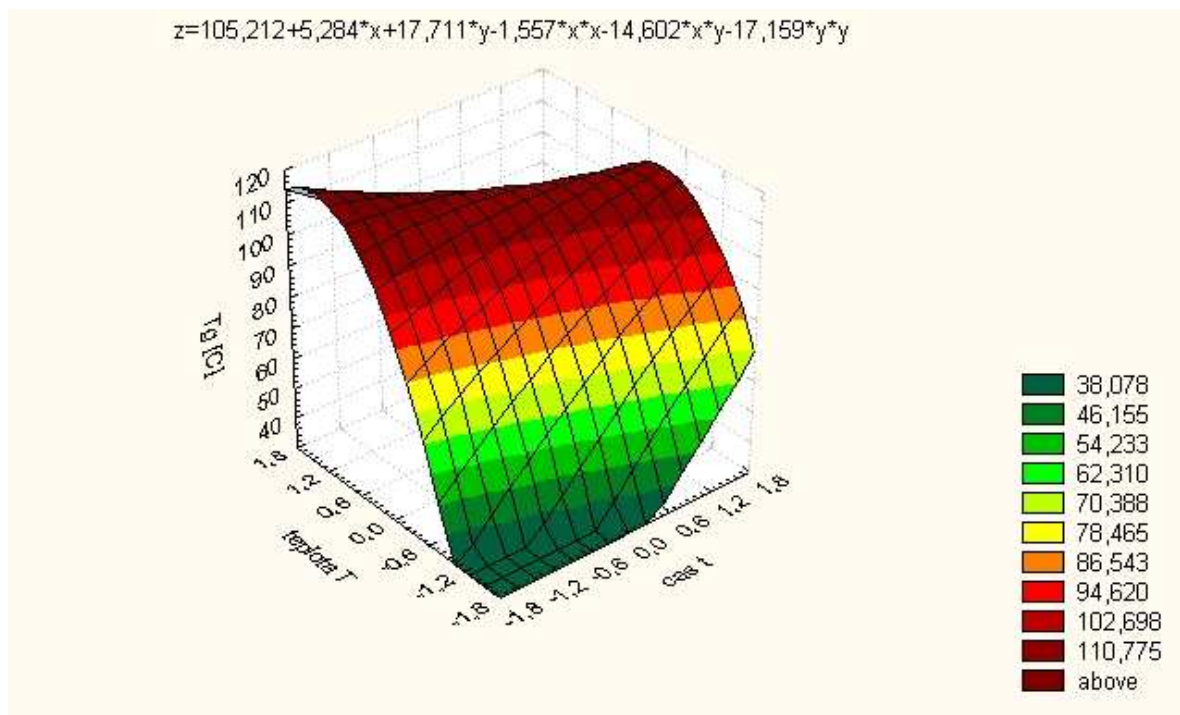
LFX 044	x_0	x_1	x_2	T_{g-lis} [°C]	T_{g-DSC} [°C]	H_{celk} [J/g]	$H_{rez.}$ [J/g]	Pík [min]	C_p [J/g·°C]	t [min]	T [°C]
1	+1	-1	-1	47,8	-	-	114,695	-	-	45	90
2	+1	+1	-1	91,5	101,7	223,4	-	54,1	0,414	180	90
3	+1	-1	+1	106,7	97,9	187,1	-	2,7	0,286	45	130
4	+1	+1	+1	92,0	97,6	213,1	-	2,8	0,354	180	130
5	+1	-1,414	0	99,4	103,7	164,6	-	10,1	0,365	34	110
6	+1	+1,414	0	108,8	106,7	205,7	-	10,5	0,535	240	110
7	+1	0	-1,414	43,8	-	-	116,697	-	-	90	82
8	+1	0	+1,414	102,0	95,5	164,8	-	1,5	0,431	90	140
9	+1	0	0	105,2	107	105,5	-	11,3	0,385	90	110



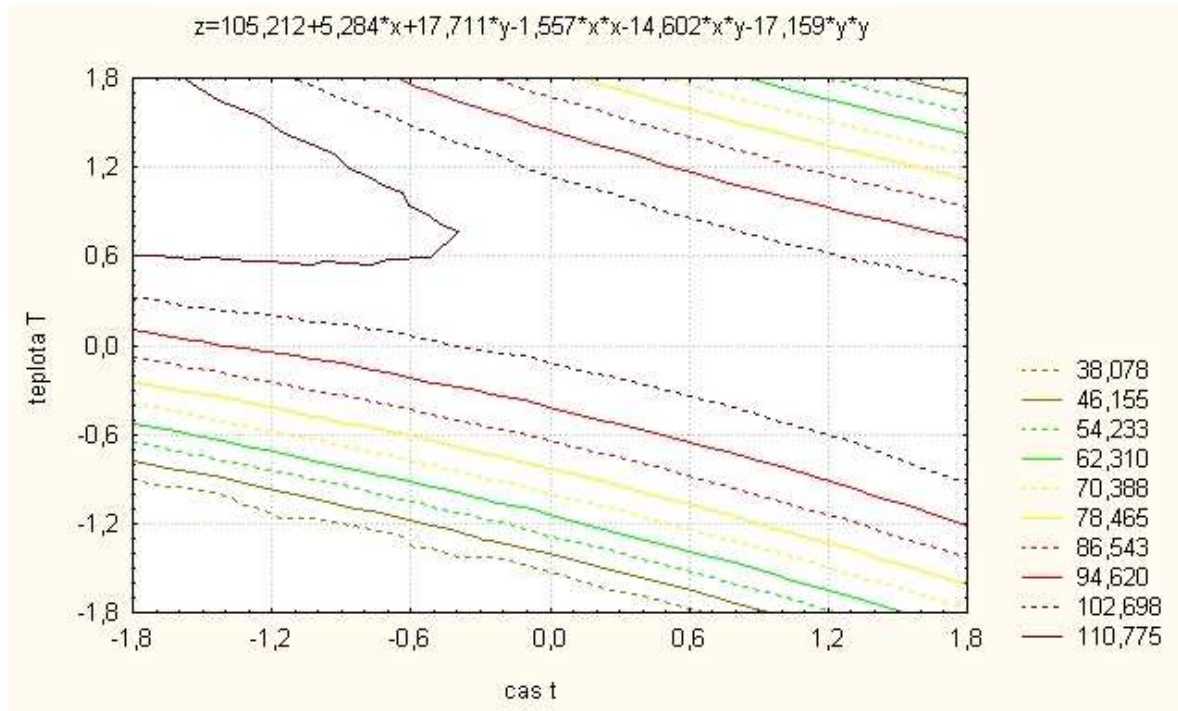
Obr. 54 Graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro malý objem pro LFX 044



Obr. 55 Vrstevnicový graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro malý objem pro LFX 044



Obr. 56 Graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro velký objem pro LFX 044



Obr. 57 Vrstevnicový graf závislost T_g na teplotě a čase vytvrzování pro velký objem pro LFX 044

Obr. 54 zobrazuje závislost T_g na čase a teplotě vytvrzování pro vzorek LFX 044, vytvrzovaný přímo v DSC. Z grafu je patrné, že T_g je závislé na čase i na teplotě vytvrzování. Při velmi nízké teplotě ($T = 90^\circ\text{C}$) v kombinaci s krátkými časy ($t = 45\text{min.}$) nebylo vůbec možné získat hodnotu T_g . Hodnota T_g společně s teplotou stoupla až do teploty $T = 110^\circ\text{C}$, s dále rostoucí teplotou však vykazovala již klesající tendenci. Maximální hodnota T_g byla dosažena při teplotě $T = 110^\circ\text{C}$ v kombinaci s poměrně širokým časovým intervalem (90 až 240min.).

Obr. 56 zobrazuje závislost teploty skelného přechodu na teplotě a čase vytvrzování pro materiál LFX 044, vytvrzovaný v lise. Při nízkých teplotách T a časech t byly naměřené hodnoty velmi nízké. S rostoucí teplotou vytvrzování však hodnoty T_g úměrně narůstaly až do teploty $T = 130^\circ\text{C}$, poté vykazovaly mírně klesající tendenci. Nejlepší hodnoty byly dosaženy kombinacemi středních teplot $T=110^\circ\text{C}$ s poměrně širokým časovým intervalem (90 až 240min.) z čehož plyne, že hodnoty T_g narůstaly s velmi malou závislostí na čase.

Touto kombinací vytvrzovacích teplot a časů bylo dosaženo hodnot dosahujících téměř $T_g = 109^\circ\text{C}$.

Podobné hodnoty T_g byly získány spojením nejvyšší teploty vytvrzování $T = 130^\circ\text{C}$ s nejkratším časem $t = 45\text{min}$.

Pro studium vztahu T_g v závislosti na čase a teplotě vytvrzování byly číselné hodnoty u vzorku LFX 044 převedeny do Tab. 12 a vyneseny do 3D grafů (Obr. 54 a Obr. 56). V tabulce jsou zapsány hodnoty T_g naměřené i vypočtené (dle matematického modelu), ale i procentuální rozdíl mezi nimi

Odchytky hodnot T_g u malého a velkého objemu jsou způsobeny rozdílnou dobou chlazení vzorků. Doba chlazení vzorků v DSC je několikanásobně kratší než je doba chlazení v lise.

Tab. 12 Naměřené a vypočtené hodnoty T_g vzorku LFX 044 v závislosti na čase a teplotě vytvrzování, jejich % rozdíl

Číslo pokusu	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t [min]	45	180	45	180	34	240	90	90	90
T [$^\circ\text{C}$]	90	90	130	130	110	110	82	140	110
T_g naměř. -lis [$^\circ\text{C}$]	47,8	91,5	106,7	92,0	99,4	108,8	43,8	102,0	105,2
T_g naměř. - DSC [$^\circ\text{C}$]	-	101,7	97,9	97,6	103,7	106,7	-	95,5	107
T_g vypoč.-lis [oC]	48,90	88,67	113,53	94,89	94,63	109,57	45,86	95,95	105,21
% rozdíl	-2,30	3,09	-6,40	-3,14	4,80	-0,71	0,009	5,93	-0,01
T_g vypoč.- DSC [$^\circ\text{C}$]	108,66	104,58	97,20	99,61	104,33	103,70	106,30	95,03	110,00
% rozdíl	-	-2,83	0,72	-2,06	-0,80	2,82	-	0,49	-2,80

ZÁVĚR

Pro tuto diplomovou práci byla použita epoxidová pryskyřice na bázi bisfenolu A, epichlorhydrinu a aminu jako tvrdidla. Přesné složení je výrobní tajemství výrobce.

Práce zkoumá vliv různých přísad na kinetiku vytvrzovací reakce a teplotu skelného přechodu u materiálu LFX 035, kde je větší epoxidový ekvivalent tzn. více epoxidových skupin na gram hmotnosti než u základní směsi, u materiálu LFX 038c, kde byl použit halogenovaný bisfenol A, a u materiálu LFX 044 je zkoumán vliv přídavku termoplastů.

Vliv těchto přísad na kinetiku vytvrzovací reakce byl stanoven pomocí diferenciální snímací kalorimetrie (DSC). Tato metoda měří průběh přísunu tepelné energie tak, aby teploty vzorku polymeru a referenčního vzorku byly stejné. Metoda sleduje tepelné změny v závislosti na teplotě a na čase. Lze ní stanovit tepelné kapacity materiálů a určit teplotu skelného přechodu T_g , která je jednou ze základních a zcela nezbytných materiálových charakteristik v oblasti polymerů.

U zkušebních vzorků LFX 035, LFX 038c a LFX 044 byla stanovena teplota skelného přechodu, hodnota reakčního tepla a měrné tepelné kapacity.

Cílem této práce bylo rovněž srovnání vytvrzovacích parametrů pro všechny tři vzorky ve dvou různých režimech. První měření malého objemu (6-7mg vzorku) probíhalo v DSC. K druhému měření byla nejdříve vylisovaná desky o rozměrech 240x240x4mm a byla podrobena měření na DSC –Perkin Elmer 7, kde byla získána teplota skelného přechodu vytvrzené EP.

Výsledky byly zpracovány pomocí teorie centrálně složeného rotačního experimentu, na jejichž základě byly zhotoveny 3D grafy, které zobrazují závislost teploty skelného přechodu na předepsaných proměnných. Vrstevnicové grafy poskytují přesnější přehled o hodnotách v jednotlivých oblastech centrálně složeného experimentu. Z těchto závislostí byly vyvozeny závěry pro všechny tři typy vzorků LFX 035, LFX 038c a LFX 044.

Pro vzorek LFX 035 byla jako nejpříhodnější shledána kombinace středních teplot ($T = 110^\circ\text{C}$) s nejdelšími časy ($t = 240$ min.), ale i při zvýšení teploty na 130°C a zkrácení času na 45 min. byly hodnoty T_g pořád dobré.

Vzorek LFX 038c dosahoval nejpříhodnější hodnot při teplotě vytvrzování $T = 130^\circ\text{C}$ a poměrně širokém časovém intervalu (45 až 180 min.).

Nejvyšších hodnot T_g u obou vzorků ze směsi LFX 044 bylo dosaženo při teplotě vytvrzování $T = 110^\circ\text{C}$ v kombinaci s časy $t = 90$ až 240 min.

Z naměřených hodnot je patrné, že u materiálu LFX 035 s vyšším epoxidovým ekvivalentem a u materiálu LFX 038c s halogenovaným dianem došlo ke zvýšení teploty skelného přechodu. Maximální hodnoty T_g u těchto materiálů dosahovaly 120 až 130°C , zatím co u materiálu LFX 044 se pohybovaly kolem 100°C , což odpovídá předpokládaným hodnotám pro epoxidové pryskyřice.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MLEZIVA, Josef: *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*, Praha: Sobotáles 1993
- [2] LIDAŘIK, Miroslav: *Epoxidové pryskyřice*, 2. doplněné vydání, Praha: SNTL 1961
- [3] RYBNIKÁŘ, František: *Makromolekulární chemie I*, učební texty, ediční středisko, VUT Brno
- [4] DOLEŽAL, Vladimír: *Plastické hmoty*, Nakladatelství technické literatury Praha: SNTL 1977
- [5] PAVLICA, Richard: *Vytvrzování polymerní matrice kompozitů*, Doktorandská disertační práce, Zlín:UTB 2003
- [6] KORVASOVÁ, I.: *Studium mechanismu vytvrzování epoxidových pryskyřic*, Diplomová práce, fakulta technologická, VUT Brno 1992
- [7] HRBÁČEK, J., PAVLICA, R., MRKVIČKOVÁ, S., BLÁHA, A.: *2. evropská studentská konference organické a polymerní chemie. Stanovení optimálních parametrů vytvrzování epoxidových pryskyřic vyhodnocením mechanických vlastností po vytvrzení*, Vídeň 2004
- [8] BARBADILLO, F., LOSADA, R., SUARIZ, M., MIER, J. L., GARCIA, L., NAYA S.: *Study of curing reaction of an epoxy resin*, Materilas Science Forum Vols 426 – 432, 2003
- [9] MEISSNER, Bohumil, ZILVAR, Václav: *Fyzika polymerů – Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*, Praha: SNTL/ALFA 1987
- [10] RYBNIKÁŘ, F., DITRYCH, Z., ORDELT, O.: *Analýza a zkoušení plastických hmot*, Praha: SNTL 1965
- [11] LAZÁR, M., BLEHA, T., RYCHLÝ, J.: *Chemické reakcie polymerov*, Bratislava: Alfa 1987
- [12] DUŠEK, K.: *Statistika tvorby nesíťovaných polymerů*, Edice Macro R-1 Praha

- 1978
- [13] SALLA, J.M., RAMIS, X.: *Polymer Eng Sci.* 1996, 36, p. 835
- [14] PAVELKA, F., KACER, J., KUNOVSKÝ, J.: *Kožařství* 1979, pg. 200 – 207
- [15] ZELEZNAK, K., HOSENEY, R. C.: *Glass transition in starch, Cereal Chem.* 64(2) 121 - 124 1987
- [16] VANÍČEK, Jiří: *Metody termické analýzy, katedra textilních materiálů*, TF, TÚ Liberec
- [17] PATEL, M. R., PATEL, G. R., PATEL, M. P.: *Synthesis and curing kinetics of colored epoxy resin containing azo moiety*, Department of Chemistry, Sardar Pate University 2003
- [18] GORBUNOVA, I., SHUSTOV, N. V., KERBER, M. L.: *Influence of thermoplastic modifiers on the properties and the proces of curing of epoxy polymers*, Journal of Engineering Physics and Thermophysics, Vol. 76, No. 3, 2003, s. 572-576
- [19] SAALBRINK, A., MUREAU, M., PEIJS, T.: *Proc. 11 th Int. Conf. On Composite materilas (ICCM-11)*, Vol. IV, Asustralian Composite Structures Society, 1997
- [20] ILJMA, T., MIURA, S., FUJUMAKI, M., TAGUSHI, T.: *J Appl. Polym. Sci.*, 61, 175– 193, 1996
- [21] PAQUIN, A., M.: *Epoxyverbindungen und Epoxyharze*, Springer Verlag, Berlín 1958
- [22] LEE, H., NEVILLE, K.: *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, New York 1967
- [23] MAY, C., A., TANAKA, Y.: *Epoxy Resins Chemistry and Technology*. M. Dekker New York 1973
- [24] BRUIN, P., F.: *Epoxy Resin Technology*, Interscience Publ., New York 1968
- [25] RANNEY, M., W.: *Epoxy Resins and Products – Recent Advances*, Notes Data Corp., Park Ridge 1979
- [26] LEE, H.: *Epoxy Resins. Adv. Chem. Ser. 92*, Am. Chem. Soc., Washington 1970
- [27] WEI, B.X. SU-BING, B. SHI-JUN, S. CUO-PEI, H. PING-SHENG H.: *Curing*

- Kinetics of Epoxy Resin-Imidazole-Organic Montmorillonite Nanocomposites Determined by Differential Scanning Kalorimetry*, Journal of Applied Polymer Science. 2003.č. 88, s.2932 - 2941.
- [28] MANGEN, L. SANGWOOK, K.: *Kinetics and Thermal Characterization of Epoxy- Amine Systéme*, Journal of Applied Polymer Science. 1999. č. 71, s. 2401 - 2408.
- [29] IVANKOVIC, M. INCARNATO, L. KENNY, J.M. NICOALIS, L.: *Curing Kinetics and Chemorheology of Epoxy/Anhydride Systém*, Journal of Applied Polymer Science.2003. č. 90, s. 3012 - 3019.
- [30] WEN-YI, Ch. YEZ-ZEN, W. FENG-CHI, Ch.: *Study on curing kinetics and Curing Mechanism of Epoxy Resin Based on Diglycidyl Ether of Bisphenol A and Melanine Phosphate*, Journal of Applied Polymer Science. 2004. č. 92, s. 892 - 900.
- [31] MIAW-LING, L. KUO-HUI, Ch. FENG-CHIN, Ch. MING-SHIU, L. CHEN-CHI, M.: *The epoxy polycarbonate Blends Cured with Aliphatic Amine-I. Mechanism and Kinetice*, Journal of Applied Polymer Science. 1997. č. 35, s. 2169 - 2181.
- [32] SOO-JIN PARK, MIN-KANG SEO, JAE-ROCK LEE: *Isothermal Cure Kinetics of Epoxy/Phenol-Novolac Resin Blend System Initiated by Cationic Latent Thermal Katalyst*, Journal of Applied Polymer Science. 2000. č.38, s.2945 – 2956
- [33] PRIME R., B.: *In Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Turi, E.A., Academic, New York, 1981

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

EP	epoxidová pryskyřice
α	stupeň konverze
$\frac{d\alpha}{dt}$	rychlost reakce
DSC	diferenciální snímací kalorimetrie
E	aktivační energie
T	teplota vytvrzování
t	čas vytvrzování
R	univerzální plynová konstanta
n,m	empirické exponenty
T _g	teplota skelného přechodu
DTA	diferenciální termická analýza
DETA	diethylentetramin
TETA	triethylentetramin
DDM	diaminodifenylmethan
DDS	diaminodifenylylsulfon
BPH	N- benzylpyrazin hexafluorantimonat
PSF	polysulfon
c _p	měrné teplo
CSRE	centrálně složený rotační experiment
H _{celk}	reakční teplo

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Bisfenol A.....	13
Obr. 2 Epichlorhydrin	13
Obr. 3 Alkalická kondenzace epichlorhydrinu s bisfenolem A	14
Obr. 4 Reakce epoxidové skupiny s fenolickým hydroxylem další molekuly dianu	14
Obr. 5 Adice epichlorhydrinu na fenolický hydroxyl	15
Obr. 6 Reakce chlorhydrinové skupiny s epichlorhydrinem.....	15
Obr. 7 Vznik hydroxylové a sekundární aminoskupiny.....	16
Obr. 8 Vznik terciální aminoskupiny.....	17
Obr. 9 Diethylentriamin	17
Obr. 10 Dipropylentriamin.....	17
Obr. 11 Triethyltetramin	17
Obr. 12 Směs 2,2,4- a 2,4,4-trimethylhexamethyldiaminu	17
Obr. 13 Isoforondiamin.....	17
Obr. 14 N-aminoethylpiperazin	18
Obr. 15 Adukt s nadbytkem polyaminu a epoxidové pryskyřice	18
Obr. 16 Reakce dimerních mastných kyselin s alifatickými polyaminy	19
Obr. 17 m-fenylendiamin.....	20
Obr. 18 4,4'-diaminodifenylmethan.....	20
Obr. 19 4,4'-diaminodifenylnsulfon	20
Obr. 20 Dikyandiamid	20
Obr. 21 p-chlorfenyldimethylmočoviny.....	21
Obr. 22 3,4-dichlorfenyldimethylmočoviny.....	21
Obr. 23 Barevná epoxidová pryskyřice.....	29
Obr. 24 DSC křivky pro následující systémy A: EP+DGEBA+DETA, B: EP+DGEBA+TETA , C: EP+DGEBA+DDM, D: EP+DGEBA+DDS.....	30
Obr. 25 Závislost stupně konverze na době vytvrzování při teplotě: 1.160°C, 2. 170°C a 3. 180°C.....	31
Obr. 26 DGEBA.....	34
Obr. 27 Fenol – novolak	34
Obr. 28 BPH	34

Obr. 29 Stupeň konverze epoxy/fenol- novolak/BPH směsi jako funkce vytvrzovací teploty	35
Obr. 30 Nádobky pro měření na DSC.....	38
Obr. 31 Průřez DSC	40
Obr. 32 Typická křivka DSC	41
Obr. 33 Plán rotačního centrálně složeného experimentu pro dva faktory.....	42
Obr. 34 Graf teplot skelného přechodu a měrné tepelné kapacity pro LFX 035	46
Obr. 35 Graf exotermních píků a reakčního tepla dle CSRE pro LFX 035.....	47
Obr. 36 Graf závislosti stupně konverze na čase pro LFX 035	47
Obr. 37 Graf teplot skelného přechodu pro LFX 035	48
Obr. 38 Graf teplot skelného přechodu a měrné tepelné kapacity pro LFX 038c.....	48
Obr. 39 Graf exotermních píků a reakčního tepla dle CSRE pro LFX 038c	49
Obr. 40 Graf závislosti stupně konverze na čase pro LFX 038c.....	49
Obr. 41 Graf teplot skelného přechodu pro LFX 038c	50
Obr. 42 Graf teplot skelného přechodu a měrné tepelné kapacity pro LFX 044	50
Obr. 43 Graf exotermních píků a reakčního tepla dle CSRE pro LFX 044.....	51
Obr. 44 Graf závislosti stupně konverze na čase pro LFX 044	51
Obr. 45 Graf teplot skelného přechodu pro LFX 044.....	52
Obr. 46 Graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro malý objem pro LFX 035.....	54
Obr. 47 Vrstevnicový graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro malý objem pro LFX 035	54
Obr. 48 Graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro velký objem pro LFX 035	55
Obr. 49 Vrstevnicový graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro velký objem pro LFX 035	55
Obr. 50 Graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro malý objem pro LFX 038c	57
Obr. 51 Vrstevnicový graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro malý objem pro LFX 038c	58
Obr. 52 Graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro velký objem pro LFX 038c	58
Obr. 53 Vrstevnicový graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro velký objem pro LFX 038c	59

Obr. 54 Graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro malý objem pro LFX 044.....	61
Obr. 55 Vrstevnicový graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro malý objem pro LFX 044	62
Obr. 56 Graf závislosti T_g na teplotě a čase vytvrzování pro velký objem pro LFX 044	62
Obr. 57 Vrstevnicový graf závislost T_g na teplotě a čase vytvrzování pro velký objem pro LFX 044	63

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Rychlostní parametry vytvrzovací reakce.....	30
Tab. 2 Hodnoty rychlostní konstanty k ($10^3, \text{min}^{-1}$).....	32
Tab. 3 Hodnoty T_g epoxidové matrice s přidavkem polysulfonu	33
Tab. 4 Rozpis horních a dolních hranic základních bodů obou faktorů do bezrozměrných proměnných.....	43
Tab. 5 Rozpis rotačního centrálně složeného experimentu pro dva faktory.....	44
Tab. 6 Rozpis rotačního centrálně složeného experimentu pro vytvrzování materiálů LFX 035, LFX 038c a LFX 044	45
Tab. 7 Výsledky měření na DSC pro LFX 035.....	53
Tab. 8 Naměřené a vypočtené hodnoty T_g vzorku LFX 035 v závislosti na čase a teplotě vytvrzování, jejich % rozdíl.....	56
Tab. 9 Výsledky měření na DSC pro LFX 038c	57
Tab. 10 Naměřené a vypočtené hodnoty T_g vzorku LFX 038c v závislosti na čase a teplotě vytvrzování, jejich % rozdíl.....	60
Tab. 11 Výsledky měření na DSC pro LFX 044.....	61
Tab. 12 Naměřené a vypočtené hodnoty T_g vzorku LFX 044 v závislosti na čase a teplotě vytvrzování, jejich % rozdíl.....	64

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA P I: NÁZEV PŘÍLOHY