

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2022

Lukáš Košťál

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Oddělení syntetických polymerů, vláken a textilní chemie

Využití metody DSC a DMA v chemii polymerů

Bakalářská práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Lukáš Košťál**
Osobní číslo: **C18011**
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**
Studijní obor: **Polymerní materiály a kompozity**
Téma práce: **Využití metody DSC a DMA v chemii polymerů**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. V teoretické části práce prostudujte a popište epoxidové pryskyřice, termické a termomechanické způsoby měření vlastností polymerních materiálů s důrazem na metodu DSC a DMA.
 2. Připravte několik epoxidových desek s příměsí hvězdicovitých polymerů o různé koncentraci. Charakterizujte připravené epoxidové desky dostupnými analytickými metodami, s důrazem na metody DSC a DMA.
 3. Sledujte změny teploty skelného přechodu a modulu pružnosti v závislosti na koncentraci přítomných hvězdicovitých polymerů, změny vyhodnoťte a diskutujte.
 4. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 „Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu“.
-

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Miroslav Večeřa, CSc.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Vladimír Špaček, CSc.**
SYNPO, a.s. Pardubice
Datum zadání bakalářské práce: **17. prosince 2021**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

LS.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

doc. Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 22. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Využití metody DSC a DMA v chemii polymerů jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 6. 6. 2022

Lukáš Košťál

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Miroslavu Večeřovi, CSc. a odbornému konzultantovi panu Ing. Vladimíru Špačkovi CSc. za odborné vedení práce, cenné rady, vstřícný přístup a velkou trpělivost. Dále bych rád poděkoval firmě SYNPO a.s. za poskytnutí surovin, vybavení a laboratoře pro vypracování experimentální části. Nakonec bych velice rád poděkoval své rodině a přátelům za veškerou podporu během studia.

ANOTACE

Bakalářská práce se zabývá popisem termických a termomechanických analytických metod určených k charakterizaci a měření vlastností polymerních materiálů. Dále se zabývá popisem epoxidových pryskyřic a hvězdicovitých polymerů. Největší důraz je kladen na popis dynamické mechanické analýzy a diferenční skenovací kalorimetrie, které jsou použity k experimentálnímu měření vybraných vzorků epoxidových tělísek s příměsí hvězdicovitých polymerů.

KLÍČOVÁ SLOVA

Polymer, epoxidová pryskyřice, hvězdicovitý polymer, dynamická mechanická analýza, DMA, diferenční skenovací kalorimetrie, DSC, termická analýza, termomechanická analýza.

TITLE

Use of DSC and DMA methods in polymer chemistry

ANNOTATION

Bachelor thesis deals with description of thermic and thermomechanical analytical methods designed to characterize and measure properties of polymer materials. It also deals with description of epoxy resins and star-shaped polymers. The biggest emphasis is placed on description of dynamical mechanical analysis and differential scanning calorimetry, which are used to experimental measurements of selected samples of epoxy resins with admixture of star-shaped polymers.

KEYWORDS

Polymer, epoxy resin, star-shaped polymer, dynamic mechanical analysis, DMA, differential scanning calorimetry, DSC, thermic analysis, thermomechanical analysis.

OBSAH

Úvod	11
1 Teoretická část	12
1.1 Epoxidové pryskyřice.....	12
1.1.1 Výroba epoxidových pryskyřic	12
1.1.2 Vytvrzování epoxidových pryskyřic.....	13
1.1.2.1 Vytvrzování polyaminy	14
1.1.2.2 Vytvrzování anhydridy.....	16
1.1.2.3 Vytvrzování polythioly.....	17
1.1.2.4 Polymerace epoxidových pryskyřic.....	17
1.1.2.5 Vytvrzování jinými pryskyřicemi	17
1.1.2.6 Další druhy epoxidových pryskyřic.....	18
1.1.3 Vlastnosti epoxidových pryskyřic.....	18
1.1.3.1 Chemická odolnost.....	18
1.1.3.2 Tepelná odolnost	18
1.2 Hvězdčité polymery (Star-like polymers)	19
1.3 Fyzikální vlastnosti polymerů	21
1.3.1 Nadmolekulární struktury polymerů.....	21
1.3.2 Termodynamické chování polymerů.....	21
1.3.3 Stavové přechody polymerů	22
1.4 Metody termické analýzy.....	25
1.4.1 Vybrané metody termické analýzy.....	27
1.4.1.1 Termomechanická analýza (TMA).....	27
1.4.1.2 Dynamická mechanická analýza (DMA)	28
1.4.1.3 Termogravimetrická analýza (TGA).....	32
1.4.1.4 Diferenční termická analýza (DTA).....	32
1.4.1.5 Diferenční snímací kalorimetrie (DSC)	33
2 Experimentální část.....	37
2.1 Použité suroviny	37
2.2 Laboratorní vybavení	39
2.3 Příprava vzorků	40
2.4 Metody měření	42
2.4.1 Měření DSC.....	42
2.4.2 Měření DMA.....	43

3	Výsledky a diskuze.....	44
3.1	Výsledky měření DSC.....	44
3.2	Výsledky měření DMA.....	46
4	Závěr.....	50

SEZNAM ILUSTRACÍ, TABULEK A GRAFŮ

Seznam obrázků

Obrázek 1: Glycidyllová skupina	13
Obrázek 2: Schéma výroby pryskyřice glycidyllového typu pomocí Bisfenolu A	13
Obrázek 3: Vytvrzovací reakce primárním aminem [5].....	14
Obrázek 4: Reakce ketiminu s vodou	16
Obrázek 5: Několik druhů hvězdčovitých polymerů dělených podle (a) složení a distribuce úseků ramena polymeru, (b) rozdílů druhů ramen, (c) struktury jádra, (d) oblasti funkčnosti v makromolekule [8]	19
Obrázek 6: Závislosti deformace na teplotě pro amorfni a krystalický polymer [11]	24
Obrázek 7: Měřicí sondy přístroje termomechanické analýzy a) expanzní b) makroexpanzní (dilatometrická) c) penetrační d) hemisferická e) tříbodový ohyb f) Tahová (pro filmy a vlákna) [15].	27
Obrázek 8: Závislost posunu sinusoid měření DMA na povaze materiálu [18]	29
Obrázek 9: Vztahy komplexního dynamického modulu sinusové deformace	30
Obrázek 10: Schéma provedení A) DSC s tepelným tokem (jeden tepelný zdroj) B) DSC s kompenzací příkonu (samostatné zdroje tepla) [21]	33
Obrázek 11: DSC-Q2000 v SYNPO a.s.	40
Obrázek 12: DMA DX04T na ÚCHTML.....	40

Seznam tabulek

Tabulka 1: Faktory ovlivňující teplotu skelného přechodu [10].....	23
Tabulka 2: Přehled metod termické analýzy [12]	25
Tabulka 3: Přehled měřených vlastností metodami termické analýzy [12].....	26
Tabulka 4: Vybrané vlastnosti CHS-EPOXY® 582 [25]	37
Tabulka 5: Vybrané vlastnosti Vestamin® IPD [26]	38
Tabulka 6: Vybrané vlastnosti GTP 475.....	38
Tabulka 7: Vybrané vlastnosti GTP 463.....	39
Tabulka 8: Vypočtené hmotnosti složek pro přípravu vzorků	41
Tabulka 9: Naměřené hodnoty T_g přechodu pro vzorky s příměsí GTP 475 a referenci	44
Tabulka 10: Naměřené hodnoty T_g pro vzorky s příměsí GTP 463 a referenci	45
Tabulka 11: Naměřené hodnoty E a jeho složek pro vzorky s příměsí GTP 475 a referenci	46
Tabulka 12: Naměřené hodnoty E a jeho složek pro vzorky s příměsí GTP 463 a referenci	47

Seznam grafů

Graf 1: Graf měření DMA – Reálná složka E' , Imaginární složka E'' , tangenta delta [19]	31
Graf 2: Obecný průběh DSC křivky semikrystalického polymeru [22]	35
Graf 3: Detail průběhu DSC křivky s charakteristickými pojmy [23]	36
Graf 4: Ukázka vyhodnocení T_g u vzorku EP + GTP 475 1%	42
Graf 5: Ukázka vyhodnocení E' , E'' u vzorku EP + GTP 475 2%.....	43
Graf 6: Srovnání teplot skelného přechodu jednotlivých vzorků.....	45
Graf 7: Naměřené hodnoty E a jeho složek v závislosti na hmotnostním podílu příměsí GTP 475	47
Graf 8: Naměřené hodnoty E a jeho složek v závislosti na hmotnostním podílu příměsí GTP 463	48
Graf 9: Srovnání komplexního modulu pružnosti jednotlivých vzorků.....	48

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

BAPA	dipropylentriamin
C_p	měrná tepelná kapacita
DETA	diethylentriamin
DMA	dynamická mechanická analýza
DSC	diferenční snímací kalorimetrie
DTA	diferenční termická analýza
E	komplexní modul pružnosti
E'	reálná složka modulu pružnosti
E''	imaginární složka modulu pružnosti
EGA	analýza uvolněných plynů
EGD	detekce uvolněných plynů
EP	epoxidové pryskyřice
GTP	polymerace s přenosem skupiny (Group transfer polymerisation)
IPDA	isoforondiamin
M_n	číselně střední molární hmotnost
M_w	hmotnostně střední molární hmotnost
MPa	megapascal
OIT	oxidačně redukční čas
TD	termodilatometrie
TETA	triethyltetraamin
T_f	teplota tečení
T_g	teplota skelného přechodu
TGA	termogravimetrická analýza
THF	tetrahydrofuran
T_m	teplota tání
TMA	termomechanická analýza
TOA	termooptická analýza

Úvod

Charakterizace materiálu byla vždy nedílnou součástí každého chemického výzkumu a vývoje, která se neobejde bez vhodných analytických metod. Výjimkou není ani polymerní chemie, kde se široce využívá metod termické a termomechanické analýzy, které v tomto odvětví poskytují klíčové informace o materiálu. Termické metody zkoumají termické chování polymerů a pomocí výstupních dat tak umožňují např. identifikovat konkrétní polymer, sledovat důležité parametry pro zpracování jako teplota skelného přechodu, teplota tečení, teplota krystalizace a tání, jejich teplotní stabilitu nebo chemické reakce ve vzorku. Pomocí termomechanických metod můžeme sledovat mechanické chování polymerů, jako modul pružnosti nebo pro polymery charakteristickou viskoelasticitu. S využitím těchto metod lze také velmi dobře pozorovat, jakým způsobem ovlivní vlastnosti daného polymerního materiálu přídavek jiné složky, a tak vyvíjet materiály vhodnější pro dané použití. V dnešní době se tyto metody používají mimo výzkumné účely ve velkém měřítku k ověřování kvality vstupního a výstupního materiálu v různých firmách zabývajících se zpracováním polymerů.

Cílem zkoumání těchto analytických metod jsou i reaktoplastické pryskyřice jako např. epoxidové pryskyřice, které se začaly vyrábět v polovině 20. století a našly díky svým dobrým vlastnostem široké uplatnění. Využívají se pro výrobu lepidel, nátěrových hmot, tmelů, elektroizolačních zalévacích hmot nebo v poslední době hojně jako pojiva kompozitů.

Tato bakalářská práce se zabývá teoretickým přehledem termických a termomechanických analytických metod, epoxidových pryskyřic a hvězdicovitých polymerů. Cílem experimentální části je sledování vlivu příměsi hvězdicovitých polymerů v epoxidových pryskyřicích na teplotu skelného přechodu a komplexní modul pružnosti pomocí diferenční skenovací kalorimetrie a dynamické mechanické analýzy.

1 Teoretická část

1.1 Epoxidové pryskyřice

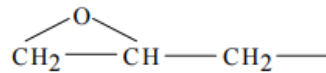
Epoxidové pryskyřice jsou takové sloučeniny, jejíž molekula obsahuje alespoň dvě epoxidové (oxiranové) skupiny. Díky vysoké reaktivitě epoxidové skupiny se spoustou látek dochází u makromolekulárních produktů k velkému zesíťování.

Při vytvrzování nedochází k výrazné objemové změně a neodštěpují se vedlejší produkty. V závislosti na těchto vlastnostech a vysokém obsahu hydroxylových skupin na řetězci, díky které mají výbornou přilnavost na kovy, sklo, keramiku, dřevo aj., je použití epoxidových pryskyřic vhodné jako lepidla, zalévací a lisovací hmoty, lamináty a lakařské pryskyřice. Mimo jiné mají velice dobré chemické vlastnosti – značně odolávají vodě, roztokům alkálií, kyselin a některým rozpouštědlům. Vykazují i dobré elektroizolační vlastnosti v poměrně široké oblasti teplot. Vlastnosti aplikace nicméně záleží především na zvoleném typu epoxidové pryskyřice a příslušného tvrdidla, od kterého se odvíjí mechanická a chemická odolnost.

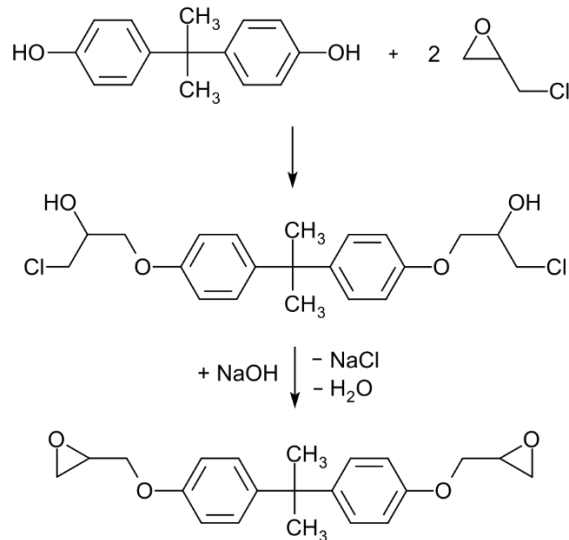
Epoxidové pryskyřice jsou bezbarvé až nažloutlé kapaliny s vyšší viskozitou nebo pevně křehké látky. Nízkomolekulární pryskyřice lze rozpouštět v aromatických uhlovodících, zatímco výšemolekulární pryskyřice lze rozpustit pouze v ketonech, esterech či směsi xylen-butanol. [1][2]

1.1.1 Výroba epoxidových pryskyřic

Epoxidové pryskyřice obsahují glycidylové (2,3-epoxypropylové) skupiny (viz. Obrázek 1). Přípravují se nejčastěji alkalickou kondenzací epichlorhydrinu s bisfenoly. Největším podílem světové výroby epoxidových pryskyřic (až 90 %) jsou produkty alkalické kondenzace epichlorhydrinu s Bisfenolem A (2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propanem). Nejdříve spolu reaguje Bisfenol A a epichlorhydrin. V dalším kroku probíhá reakce s NaOH, kdy jsou z řetězce odstraněny chloridové anionty a vznikají epoxidové skupiny (viz. Obrázek 2). Molekulová hmotnost připravené epoxidové pryskyřice se dá ovlivnit molárním poměrem výchozích látek. Při přibližně desetinásobném molárním přebytku epichlorhydrinu vzniká nízkomolekulární epoxidová pryskyřice. Při výrobě výšemolekulárních epoxidových pryskyřic se využívá jen malého přebytku epichlorhydrinu. V současné době se výšemolekulární EP vyrábí prodlužováním řetězců nízkomolekulárních pryskyřic reakcí s dalším bisfenolem. [1] [3]



Obrázek 1: Glycidyllová skupina



Obrázek 2: Schéma výroby pryskyřice glycidylového typu pomocí Bisfenolu A

1.1.2 Vytvrzování epoxidových pryskyřic

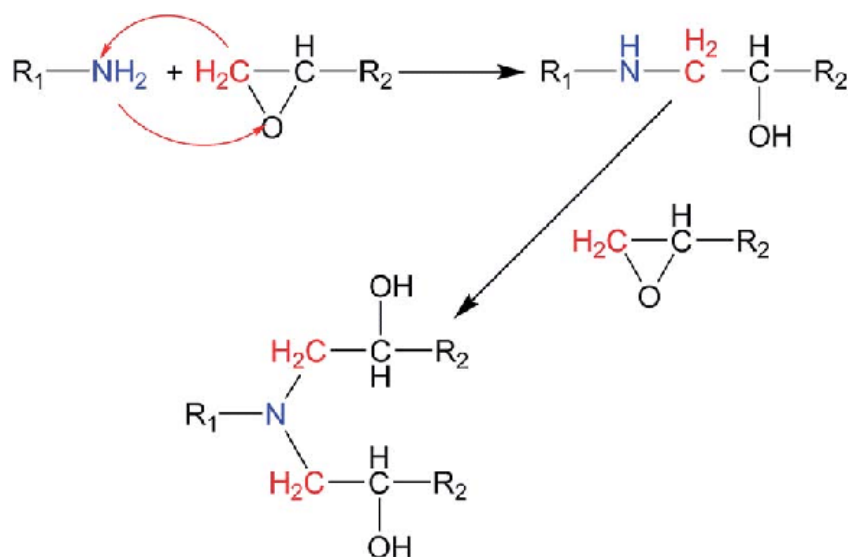
Pro dosažení žádoucích vlastností při aplikaci epoxidové pryskyřice je zapotřebí ji vytvrdit. Při vytvrzování dochází k propojování řetězců epoxidové pryskyřice do trojrozměrné sítě, která zpevňuje celý materiál. Toto zesítnění lze provést různými způsoby:

1. Polyadičními reakcemi epoxidových skupin se sloučeninami s reaktivním vodíkem
2. Iontovou polymerací epoxidových skupin
3. Polykondenzací hydroxylových skupin

Nejvíce používaný způsob je polyadice sloučenin s reaktivním vodíkem na epoxidovou skupinu, kdy se použije příslušné tvrdidlo. Tvrdidel se používá mnoho druhů a vyznačují se právě výše zmíněnými volnými pohyblivými vodíkovými atomy, jako např. alifatické a aromatické polyaminy, aminoamidová tvrdidla, anhydridy dikarboxylových kyselin, vícefunkční polythioly. [1] [2] Nejčastěji používaná tvrdidla jsou polyaminy a anhydridy dikarboxylových kyselin. [4]

1.1.2.1 Vytvrzování polyaminy

Epoxidové pryskyřice lze vytvrzovat už při normální teplotě za pomoci primárních a sekundárních alifatických a cyklických polyaminů. Tato reakce probíhá za vzniku hydroxylové a sekundární aminoskupiny, která reaguje stejným způsobem za vzniku terciální aminoskupiny (viz. Obrázek 3). Podmínka vzniku zesíťované EP je přítomnost alespoň 3 aktivních atomů vodíku v molekule polyaminu. Nejčastěji používaná tvrdidla tohoto typu jsou diethylentriamin (DETA), triethyltetraamin (TETA), dipropylentriamin (BAPA), isoforondiamin (IPDA) a další. [1] [4]



Obrázek 3: Vytvrzovací reakce primárním aminem [5]

Pryskyřice zasychající na vzduchu jsou připravovány jako dvousložkové systémy obsahující jednu složku epoxidové pryskyřice a jednu složku tvrdidla. V závislosti na vytvrzení za normální teploty se tyto polyaminy používají pro lepidla, tmely, nátěrové hmoty, licí podlahoviny a plastbetony. Při aplikaci těchto pryskyřic musí být dbáno na správný poměr dodaného tvrdidla, jelikož je zde možnost „přetvrzení“ a omezenou dobu zpracování. Množství potřebného tvrdidla v gramech tvrdidla na kilogram epoxidové pryskyřice se vypočte podle rovnice (2), za pomoci dosazeného výpočtu vodíkového ekvivalentu tvrdidla dle rovnice (1). [1] [6]

$$H_{ekv.} = \frac{M}{e} \quad (1)$$

Kde: M – molární hmotnost [g/mol]

E – počet aktivních vodíků

$$g \text{ tvrdidla/kg pryskyřice} = H_{ekv.} \cdot EE/kg \cdot F \quad (2)$$

Kde: $H_{ekv.}$ – vodíkový hmotnostní ekvivalent tvrdidla [g/mol]

EE/kg – analyticky stanovený epoxidový ekvivalent/kg

F – faktor pro přebytek tvrdidla

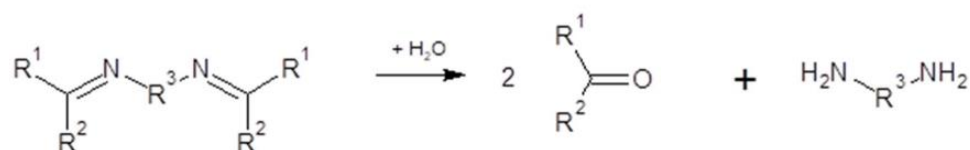
V praxi se obvykle používá nadbytek tvrdidla F (5–10 %), protože použité polyaminy nebývají stoprocentní. [6]

Při použití nízkomolekulárních alifatických polyaminů jako tvrdidla se při nižší teplotě a vyšší vlhkosti vzduchu tvoří filmy, které následkem reakce polyaminů s oxidem uhličitým a vodní párou vytváří uhličitany a způsobují zakalení povrchu. Důsledkem toho může být nedostatečné vytvrzení samotné epoxidové pryskyřice v závislosti na spotřebování tvrdidla na povrchu. Tomuto jevu lze předejít použitím cykloalifatických polyaminů jako tvrdidla nebo přípravou aduktivního činidla složeného z epoxidové pryskyřice s nadbytkem polyaminu. Tyto aduktivní činidla jsou tvrdé netěkavé pryskyřice, které lze použít i jako samotná tvrdidla. Protože mají nižší koncentraci aminových vodíků než běžné polyaminová tvrdidla, musí se jich pro vytvrzování epoxidových pryskyřic použít větší množství. Díky této skutečnosti dochází k zjednodušení zpracování, jelikož menší chyba při odměřování poměrů pryskyřice a tvrdidla nepůsobí tak výrazně jako u samotného polyaminu. Takto připravené adukty se využívají jako tvrdidla pro nátěrové hmoty nebo plastbetony. [1]

Do této skupiny tvrdidel lze zařadit i polyaminoamidy vyráběné reakcí dimerních mastných kyselin s alifatickými polyaminy při teplotě kolem 200 °C. Svými účinky se podobají alifatickým polyaminům. Hlavním rozdílem je poněkud delší doba vytvrzení, což vzhledem

k delší životnosti směsi pryskyřice a tvrdidla nabízí využití pro dvousložková lepidla, tmely nebo nátěrové hmoty vzhledem k delší zpracovatelnosti. Vytvrzené filmy mají lepší mechanickou odolnost, ale jsou méně odolné proti rozpouštědlům a kyselinám. [1] [4]

Na rozdíl od předchozích dvousložkových systémů epoxidových pryskyřic, vyžadujících smísení dvou složek až těsně před aplikací, existují i jednosložkové systémy, které se vytvrzují samy za účasti vzdušné vlhkosti. Ketimin, který je schopný reagovat se vzdušnou vlhkostí za vzniku polyaminu (viz. Obrázek 4), se přidává do epoxidové pryskyřice, kde ve formě vzniklého polyaminu reaguje výše uvedeným mechanismem. [2] [4]



Obrázek 4: Reakce ketiminu s vodou

1.1.2.2 Vytvrzování anhydridy

Mezi nejdůležitější skupiny tvrdidel epoxidových pryskyřic se řadí anhydridy polykarboxylových kyselin. Pryskyřice vytvrzené anhydridy nalézají svoje využití jako zalévací, laminační a impregnační pryskyřice v elektrotechnice nebo jako práškové nátěrové hmoty. Proces vytvrzování probíhá při vyšších teplotách (100 až 200 °C) až několik hodin. Běžně používané anhydridy jsou při normální pokojové teplotě kapalné nebo tuhé. V případě tuhých anhydridů je nezbytné je roztavit nebo rozpustit a smíchat v zahřáté epoxidové pryskyřici. Mezi tuhé řadíme např. ftalanhydrid, tetrahydroftalanhydrid nebo hexahydroftalanhydrid. Mezi kapalné patří např. anhydrid kyseliny dodecenylyantarové. Maleinanhydrid se vzhledem ke snadné sublimaci a toxicitě par při vyšších teplotách nepoužívá. [1]

Proces vytvrzení je složitější a zahrnuje několik reakcí, které můžeme rozvést do tří základních kroků, přičemž první dvě reakce jsou katalyzovány terciálními aminy, fenoly a alkoholy. Katalyzátorem třetí reakce jsou kyseliny. První krok je otevření anhydridového kruhu reakcí s alkoholickým hydroxylem, pocházejícím z epoxidové pryskyřice, za vzniku monoesteru. Druhým krokem je reakce vzniklých karboxylových skupin s epoxidovou skupinou za vzniku diesteru a další hydroxylové skupiny. A posledním krokem je kyselá katalyzovaná kationtová polymerace epoxidových skupin za vzniku etherových vazeb.

V pozadí také může probíhat reakce samotné pryskyřice s hydroxylovými skupinami za vzniku etherových vazeb.

Při této reakci vytvrzování anhydridy se počítá maximálně 1 molekula anhydridu dikarboxylové kyseliny na 1 epoxidovou skupinu. Bez přítomnosti urychlovače se docílí nejlepších výsledků s 85 až 90 % teoretického množství tvrdidla. Tento výsledek způsobuje polymerace epoxidových skupin při vyšší teplotě. Teoretické množství tvrdidla lze použít za použití (0,2 – 2 %) urychlovačů. Používané urychlovače pro vytvrzování anhydridy jsou např. benzyldimethylamin nebo Mannichovy báze připravené z fenolů, formaldehydu a dimethylaminu. [1] [4]

1.1.2.3 Vytvrzování polythioly

Vytvrzovat epoxidové pryskyřice při normální teplotě lze pomocí vhodných polythiolových sloučenin. Přítomné thiolové skupiny reagují s oxiranovými skupinami. Tyto reakce se běžně urychlují aminy. Vhodné látky pro vytvrzení jsou například ester kyseliny thioglykolové a trimethylolethanu nebo různé oligomerní polysulfidy, které obsahují koncové thiolové skupiny. [1] [4]

1.1.2.4 Polymerace epoxidových pryskyřic

Polymerace epoxidových pryskyřic může probíhat za účasti katalyzátoru. Mezi vhodné katalyzátory se řadí terciální aminy, kvartérní amoniové sloučeniny nebo komplexy fluoridu boritého. Molekuly epoxidových pryskyřic jsou spojeny výhradně etherovými můstky. Pro provedení polymerace lze použít tvrdidla s krátkou životností jako např. benzyldimethylamin nebo tris(dimethylaminomethyl)fenol. Díky velké katalytické aktivitě lze také použít imidazoly, např. 2-ethyl-4-methyl-imidazol. Velmi významné tvrdidlo je fluorid boritý ve formě svých komplexů např. BF_3 -etherát umožňuje rychlé vytvrzení i při teplotách 0-10 °C, a proto je možné ho využívat v terénu, třeba na zalévání koncovek kabelů. Komplexy BF_3 s aminy vykazují vyšší stabilitu a slouží jako latentní tvrdidla pro vypalovací laky, kdy se při vyšší teplotě BF_3 uvolní z komplexu. [1] [4]

1.1.2.5 Vytvrzování jinými pryskyřicemi

Další metodou je vytvrzování epoxidových pryskyřic ve směsi s jinými pryskyřicemi. Pryskyřice musí obsahovat reaktivní alkoxy-methylové skupiny, jako např. močovinoformaldehydové, melaminformaldehydové nebo fenolformaldehydové pryskyřice. Vytvrzování těchto směsí probíhá při vyšších teplotách (120–200 °C), za vzniku etherových

můstků. Při zahřívání směsi epoxidové pryskyřice a etherifikovaných fenolformaldehydových pryskyřic lze předpovídat reakce alkoxy-methylových skupin s oxiranovými i hydroxylovými skupinami epoxidové pryskyřice a reakce oxiranových skupin s fenolickým hydroxylem. [1] [4]

1.1.2.6 Další druhy epoxidových pryskyřic

Vedle epoxidových pryskyřic glycidylového typu zmíněných výše, které zastupují většinové množství produkce, existují i další druhy epoxidových pryskyřic. Zhruba desetinu světové produkce zastupují tzv. epoxynovolaky, které jsou díky vyšší funkčnosti více zesíťované, z čehož vyplývá jejich vyšší tepelná odolnost. Proto se používají pro elektroizolační materiály.

Dalším významným druhem epoxidových pryskyřic jsou epoxyestery, které jsou vyráběny esterifikací epoxidových pryskyřic glycidylového typu vyššími mastnými kyselinami. Podle zvolených výrobních surovin se epoxyestery mohou využívat jako např. lakařské pryskyřice obohacené o kobaltová sušidla schopná zasychat na vzduchu nebo speciální pryskyřice používané pro nátěrové hmoty ředitelné vodou. [1] [4]

1.1.3 Vlastnosti epoxidových pryskyřic

1.1.3.1 Chemická odolnost

Epoxidové pryskyřice jsou obecně dobře chemicky odolné díky přítomné etherové vazbě. Tato vazba je odolná proti organickým i anorganickým kyselinám a zásadám. S rostoucí délkou řetězce molekuly a stupně zesíťování se chemická odolnost zvyšuje. Vzhledem k běžnému vytvrzování pryskyřic pro následnou aplikaci se při použití příslušného tvrdidla může chemická odolnost u produktů změnit.

Při vytvrzení anhydridy dikarboxylových kyselin vznikají esterové vazby, které jsou odolné vůči kyselinám, avšak při vystavení alkalickému prostředí odolnost klesá, v závislosti na procesu zmýdelnění esterových vazeb.

Použitím polyaminu, jako tvrdidla, vznikají vazby C–N, které relativně odolávají anorganickým kyselinám i zásadám, avšak nejsou odolné vůči organickým kyselinám. [2] [4]

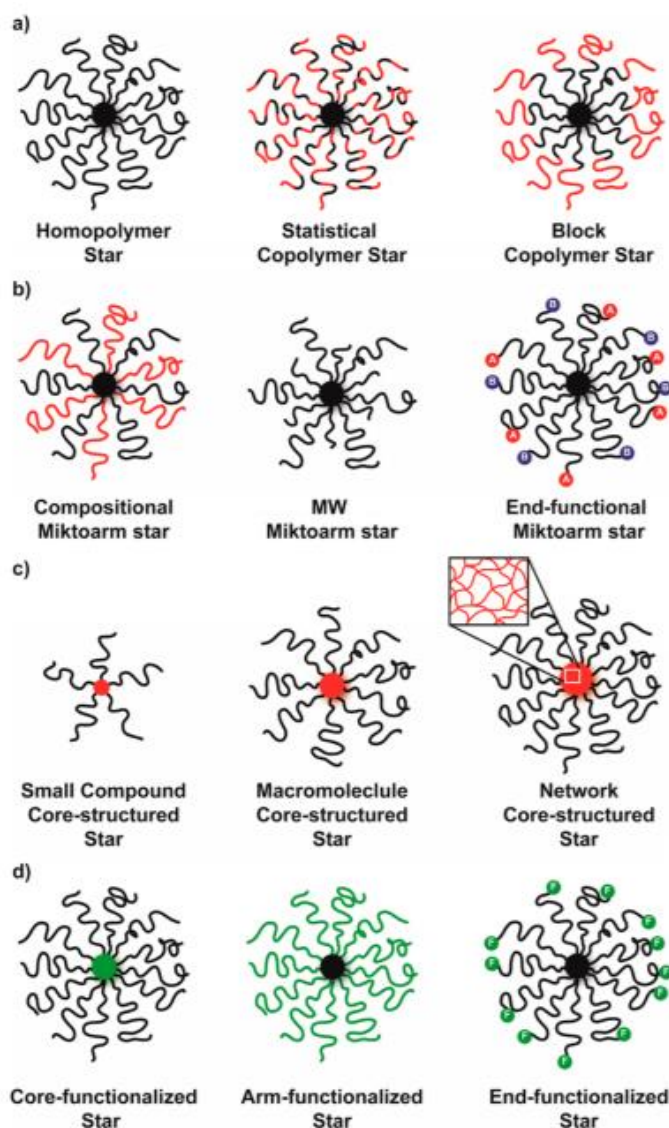
1.1.3.2 Tepelná odolnost

Tepelná odolnost epoxidových pryskyřic závisí z velké míry na druhu použitého tvrdidla a jeho schopnosti zesíťování pryskyřice. Zásadní je v tomto případě funkčnost tvrdidla. Tvrdidla s aromatickými jádry dodávají epoxidovým pryskyřicím zpravidla vyšší tepelnou odolnost oproti tvrdidlům s alifatickými řetězci. [2]

1.2 Hvězdicovité polymery (Star-like polymers)

Hvězdicovité polymery představují třídu rozvětvených makromolekulárních útvarů složených z rovných řetězců „ramen“ vybíhajících z centra „jádra“ této makromolekuly. Díky svým unikátním fyzikálním vlastnostem mají široké využití v různých průmyslech od motorových olejů a materiálových povlaků po kontaktní čočky a nosiče léčiv. [7]

Tuto třídu můžeme rozdělit podle složení a distribuce jednotlivých monomerů ramen a podle chemické či molekulární povahy jádra viz Obrázek 5: [8]



Obrázek 5: Několik druhů hvězdicovitých polymerů dělených podle (a) složení a distribuce úseků ramena polymeru, (b) rozdílů druhů ramen, (c) struktury jádra, (d) oblasti funkčnosti v makromolekule [8]

Pomocí kontrolovaných polymeračních technik mohou být vytvořeny různorodé struktury hvězdicovitých polymerů např. heteroramenné (miktoarm), blokově kopolymerovaná ramena, zesítené jádro nebo funkční skupiny na konci ramen (Viz. Obrázek 5).

Existuje velké množství druhů syntéz hvězdicovitých polymerů, které lze rozdělit podle principu do tří skupin:

1. První jádro (core-first)
2. První rameno (arm-first)
3. Roubování na přístupná místa (grafting-onto approaches) [7] [8]

Každý postup syntézy s sebou přináší výhody a s tím spjaté nevýhody připravených produktů. Proto je nutné vzít v potaz výsledný cíl aplikace a podle toho zvolit způsob syntézy. [8] Výhoda hvězdicovitých polymerů spočívá v lepších fyzikálních vlastnostech oproti lineárním polymerům téže molární hmotnosti a násobné vícefunkčnosti celé molekuly, čímž se zlepšují podmínky pro jejich zpracování a mohou zlepšovat vlastnosti kompozitů. Příkladem syntézy hvězdicovitých polymerů je kontrolovaná živá polymerace s přenosem skupiny GTP (Group Transfer Polymerisation), která umožňuje polymerovat akrylické monomery už při laboratorní teplotě. Níže zmíněné akrylické hvězdicovité polymery ovšem neodpovídají přesné definici hvězdicovitých polymerů, a proto je můžeme označovat jako pseudohvězdicovité polymery, které mají podobné vlastnosti, avšak liší se svojí strukturou připomínající spíše rozvětvený polymer s velice dlouhými rameny. Kompozity polymethylmethakrylátu vytvořené s přídavkem hvězdicovité formy ukázaly zlepšení termomechanických vlastností a byly rozhodující ve zlepšení tvarové paměti polymerní sítě. Zvýšení podílu hvězdicovité formy polymeru díky svým lepším síťovacím vlastnostem, zvýšilo odolnost vůči vnějšímu napětí. Ačkoliv jsou hvězdicovité polymery částečně nemísitelné s epoxidovými pryskyřicemi, kompozit epoxidové pryskyřice s uhlíkovým vláknem a přídavkem hvězdicovitého polymeru n-butyl methakrylát-blok-glycidyl methakrylát prokázal znatelné zvýšení mechanické pevnosti a schopnosti tlumení nárazů. Pro tyto vlastnosti je například vhodné použití těchto kompozitů s příměsí hvězdicovitých polymerů v automobilovém průmyslu. [9]

1.3 Fyzikální vlastnosti polymerů

K lepšímu porozumění metod termické analýzy, je třeba vysvětlit základní pojmy fyzikálních vlastností polymerů. Hlavními pojmy jsou nadmolekulární struktura a chování polymerních látek v závislosti na teplotě. Základní rozdělení nadmolekulárních struktur, v závislosti na uspořádání, tvaru a struktuře, je na amorfni a krystalické (semikrystalické). [10]

1.3.1 Nadmolekulární struktury polymerů

Amorfni polymery se vyznačují svou neuspořádanou, nepravidelnou strukturou, jelikož jsou z největší části tvořeny globulemi (klubky) makromolekul, které jsou do jisté míry vzájemně propletena. Mezi jednotlivými řetězci působí nestálé, slabé mezimolekulární síly. V tuhém (sklovitém) stavu zůstávají makromolekuly zafixovány v nahodilé struktuře, a proto jsou obecně charakterizovány jako tvrdé, křehké s modulem pružnosti. Mají obecně nižší hustotu a nejsou dobře chemicky odolné. Po optické stránce se díky nízkému indexu lomu světla jeví, jako transparentní, někdy i průhledné materiály.

Oproti tomu krystalické (semikrystalické) polymery obsahují uspořádané struktury pravidelně opakujících se lineárních makromolekul bez větších substituentů na jejich řetězci, které by potlačovaly schopnost krystalizace daného polymeru. Jednotlivé řetězce makromolekul jsou ohebné a poutány k sobě silnými sekundárními vazbami, které překonávají přirozený tepelný pohyb segmentů a vytváří tak krystalickou mřížku. Neopominutelným faktem však je, že se žádný polymer nevyskytuje ve 100% krystalické fázi, a proto je tato skupina přesněji nazývána semikrystalická, protože vedle většího či menšího podílu stupně krystalinity, se vyskytuje i neuspořádaný podíl amorfni fáze. Díky své velké míře uspořádanosti mají vysokou hustotu, jsou dobře chemicky odolné, houževnaté a pevné. Po optické stránce jsou díky většímu indexu lomu světla mléčně zakalené. [11]

1.3.2 Termodynamické chování polymerů

Chování polymerů za určitých teplot je spjato s nadmolekulární strukturou viz. výše a s tepelným pohybem makromolekul a jejich segmentů, protože je též podmíněno chemickou strukturou makromolekul. Polymer se může v závislosti na teplotě vyskytovat ve stavu tuhém krystalickém, pokud splňuje strukturní předpoklady, ve stavu tuhém amorfni – sklovitém, kaučukovitém nebo plastickém. Každý polymer má své tepelné intervaly, ve kterých se vyskytuje v určitém fyzikálním stavu. Na základě tohoto poznatku lze pozorovat i při pokojové teplotě rozdílné fyzikální stavy různých polymerů. Pokud jsou tyto polymery podrobeny výraznějším změnám teplot, stane se například z kaučukovitého, lehce

deformovatelného cis-1,4-polybutadienu při ochlazení na -110°C sklovitý, křehký předmět. Naopak zahřátím například poly(methylmethakrylátu), který je pevný, sklovitý na teplotu kolem 120°C , se získá kaučukovitý stav tohoto polymeru. Je proto zřejmé, že polymery mají určité rozmezí teplot, v nichž se vyskytují v konkrétním fyzikálním stavu. Tyto teplotní intervaly a jejich hraniční teploty zkoumají metody termické a termomechanické analýzy. [1] [12]

1.3.3 Stavové přechody polymerů

Přechody mezi těmito stavy jsou například u lineárních amorfních polymerů způsobeny zvyšováním tepelného pohybu makromolekul a jejich segmentů. V tuhém sklovitém stavu je vzájemný pohyb makromolekulárních řetězců znemožněn, avšak když se teplota začne zvyšovat, začne se tepelný pohyb podle množství dodané tepelné energie projevovat. Nejdříve rovnovážnou vibrací atomů, poté pohybem různých atomů hlavního řetězce nebo atomů jeho postranních skupin, následně pohybem celých segmentů makromolekul, který díky rozbalování jejich částí a umožnění ohybu způsobuje elastické chování materiálu, až translačním pohybem celých řetězců, které jsou schopny po sobě klouzat a tím umožňují tok materiálu.

Teplota nebo úzké rozmezí teplot, při níž ze sklovitého stavu přechází polymer do stavu kaučukovitého se nazývá teplota skelného přechodu T_g ($g = \text{glass transition}$) a z pohledu charakteristiky polymerů se jedná o jednu z nejdůležitějších informací. T_g je možno stanovit pomocí některých statických nebo dynamických analytických metod, např. dynamicko-mechanické analýzy (DMA), dilatometrie, měření dielektrické konstanty, kalorimetrických měření (DTA, DSC), refraktometrie nebo penetrometrie. Hodnoty změřeného T_g se můžou v závislosti na zvolené metodě mírně lišit. Odchyly hodnoty T_g závisí i na tepelné historii vzorku, např. rychlosti chlazení polymeru při přechodu do sklovitého stavu.

Ve sklovitém stavu lineární amorfní polymer obsazuje svými makromolekulami určitý prostor, který díky neuspořádané struktuře dává vzniknout různě velkým děrám mezi jednotlivými molekulami, které jsou vymezeny vibrací atomů a umožňují pohyb segmentů řetězců polymeru při změně konformace. Tyto díry jsou označovány jako *volný objem*. S rostoucí teplotou a silícími vibracemi různých atomů se volný objem zvětšuje a je tak spjat s koeficientem tepelné roztažnosti materiálu. Teploty T_g je dosaženo v ten moment, kdy je volný objem dostatečně velký pro uskutečnění pohybu segmentů. Při této teplotě se taky výrazně mění všechny fyzikální vlastnosti polymeru jako: modul pružnosti, koeficient tepelné roztažnosti, specifická tepelná kapacita, specifický objem, dielektrická konstanta

a index lomu světla. T_g polymerů je ovlivněna řadou faktorů souvisejících s jejich chemickým složením a strukturou viz přehled v Tabulce 1. [3] [10] [11]

Tabulka 1: Faktory ovlivňující teplotu skelného přechodu [10]

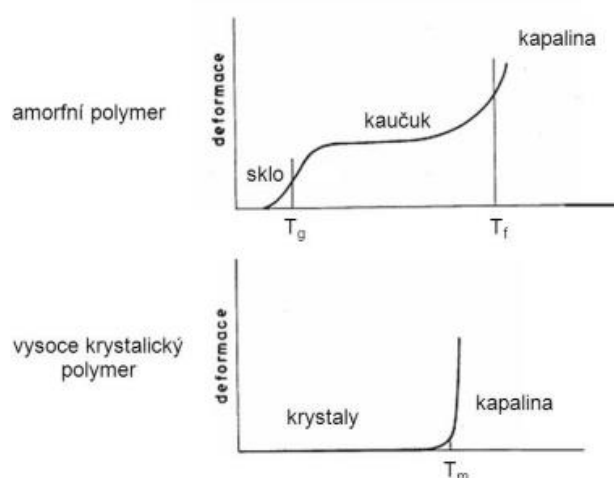
Ovlivňující faktor	Projev daného faktoru	Výsledné ovlivnění T_g
Ohebnost řetězce	Zmenšení ohebnosti řetězce	Zvýšení T_g
Rigidní a objemné postranní skupiny	Zmenšení ohebnosti řetězce	Zvýšení T_g
Ohebné postranní skupiny	Zvýšení volného objemu	Snížení T_g
Přítomnost krystalů	Vyztužení polymeru	Zvýšení T_g
Mezimolekulové vazby	Zvýšení koheze	Zvýšení T_g
Síťování	Zmenšení volného objemu	Zvýšení až vymizení T_g
Plastifikace (nízkomolekulárními plastifikátory a rozpouštědly)	Zvýšení volného objemu	Snížení T_g
Kopolymerace	Přítomnost různých monomerů v polymeru	T_g mezi hodnotami T_g jednotlivých homopolymerů

Kaučkovitý stav se projevuje nad T_g , kdy jsou mezimolekulární síly překonávány tepelným pohybem a segmenty řetězců se tak můžou ohýbat nebo volně otáčet. Části řetězců zůstávají zafixovány menšími sekundárními vazbami a klubka makromolekul jsou vzájemně zapletena. V tomto stavu, v závislosti na pohyblivosti segmentů zapletenin, lze už při použití menší vnější síly sledovat silnou deformaci, kdy dochází k deformaci pouze zapletených klubek, a nikoliv vzájemnému pohybu celých makromolekul. Po uvolnění napětí se klubka, která byla deformací uvedena do stavu s nižší entropií, vrací zpět do své přirozeného stavu vyšší entropie pomocí tepelného pohybu. V tomto případě lze i makroskopicky pozorovat kaučkovitou elasticitu materiálu. Avšak při dlouhodobém zatížení polymeru dochází k rozplétání vzájemně zapletených řetězců, díky kterému se klubka po relaxaci materiálu nemohou vrátit do svého původního tvaru, a tak dochází k vzájemnému posunu makromolekul. Elasticita je v tomto případě neúplná a trvale vzniklá částečná deformace polymeru je označování jako tzv. *creep*. Projevuje se viskoelastické chování.

Pokud bude lineární amorfní polymer vystaven ještě vyšší teplotě, přejde do stavu viskózně tekutého neboli plastického. Vlivem zvyšující se teploty postupně mizí

mezimolekulární ne vazebné interakce až do bodu, kdy jsou makromolekuly vzájemně individuálně pohyblivé vlivem makro-Brownova pohybu. V závislosti na vzájemné pohyblivosti makromolekul jsou všechny deformace polymeru nevratné. Příslušná teplota přechodu do stavu plastického je označována jako teplota tečení T_f ($f = \text{flow}$). Výskyt polymeru v tomto stavu je potřebný při zpracování polymeru nejběžnějšími technologiemi jako jsou např. lisování, válcování, vytlačování nebo vstřikování.

Segmenty makromolekul krystalických polymerů v tuhém krystalickém stavu jsou k sobě přitahovány silnými sekundárními vazbami ve vzájemně uspořádané poloze. Na rozdíl od podobného sklovitého stavu zde uspořádaná struktura polymeru dovoluje pouze malý tepelný pohyb v podobě rovnovážné vibrace atomů, a to pouze malého počtu atomů hlavního řetězce nebo jejich substituentů. Charakteristickou teplotou pro krystalické polymery se stává *teplota tání* T_m ($m = \text{melt}$), při které, jako při T_f , dochází k přechodu do plastického stavu. V této závislosti by u teoreticky 100 % krystalického polymeru vymizela teplota skelného přechodu T_g , avšak u reálných semikrystalických polymerů, které nikdy nedosahují 100 % krystalinity, existuje i podíl amorfni fáze. Je tedy zřejmé, že T_g i T_f je zde přítomna, ale pouze pro amorfni podíl polymeru. Mezi T_g a T_m v závislosti na velikosti amorfniho podílu je tepelný pohyb segmentů řetězců omezen obklopujícími krystaly, a proto se podle obsahu krystalických podílů může kaučukovitý stav projevovat už nad T_g nebo až nad T_m . Při výskytu kaučukovitého stavu nad T_m záleží na vzájemném vztahu mezi T_f a T_m . Pokud je $T_m < T_f$, roztáním „sítujících“ krystalů dává polymeru podmínky pro přechod do kaučukovitého stavu při teplotách mezi T_m a T_f . Pokud je $T_m > T_f$, přítomné krystaly drží polymer v relativně houževnatém stavu do teploty tání T_m , kde přechází celý do stavu plastického. [1] [10] [11]



Obrázek 6: Závislosti deformace na teplotě pro amorfni a krystalický polymer [11]

1.4 Metody termické analýzy

Termická analýza zahrnuje skupinu metod sledující termodynamické chování polymerů. Klíčové je vystavení daného vzorku rovnoměrně nebo dynamicky vzrůstajícím/klesajícím teplotám nebo izotermickému prostředí v předem definované atmosféře v závislosti na čase. V případě metod termomechanické analýzy i vystavení vzorku statickému/dynamickému zatížení a sledování deformace. Pomocí získaných dat lze u různých materiálů vysledovat např. strukturní změnu (T_g , T_f , T_m , krystalizaci, síťování, vypařování, ...), mechanické vlastnosti (modul pružnosti, viskoelastické chování, ...), teplotní vlastnosti (specifickou tepelnou kapacitu, koeficient tepelné roztažnosti, ...) nebo chemické reakce (tepelnou stabilitu, rozklad, ...). Důležité je zvolit pro daný materiál vhodný teplotní program měřicího přístroje a správně připravený vzorek. Metody termické analýzy mají nejširší uplatnění v oblasti měření polymerů. Mimo výše zmíněné vlastnosti materiálu je možno těmito metodami zjistit i jejich teplotní a mechanickou historii nebo identifikovat daný materiál. Nejvíce se termická analýza využívá k obecné charakterizaci polymeru při výzkumu a v průmyslu, kde přináší zásadní informace o kvalitě výrobků a poskytuje přehled o kvalitě a vhodnosti vstupního a výstupního materiálu výroby. Z těchto důvodů je nečastější výskyt měřících přístrojů tohoto typu v laboratořích podniků zabývajících se výrobou a výzkumem polymerů. [12] [13] [14]

Tabulka 2: Přehled metod termické analýzy [12]

Metoda termické analýzy	Zkratka	Sledovaná fyzikální vlastnost
Termogravimetrická analýza	TGA	hmotnost
Diferenční termická analýza	DTA	rozdíl teplot
Diferenční snímací kalorimetrie	DSC	rozdíl teplot energie
Termodilatometrie	TD	lineární nebo objemové změny
Termomechanická analýza	TMA	deformace vzorku
Dynamická mechanická analýza	DMA	viskoelastické vlastnosti
Detekce/Analýza uvolněných plynů	EGD/EGA	detekce a analýza plyných produktů
Termoelektrometrie		elektrické vlastnosti vzorku
Termooptická analýza	TOA	změny vzhledu

Tabulka 3: Přehled měřených vlastností metodami termické analýzy [12]

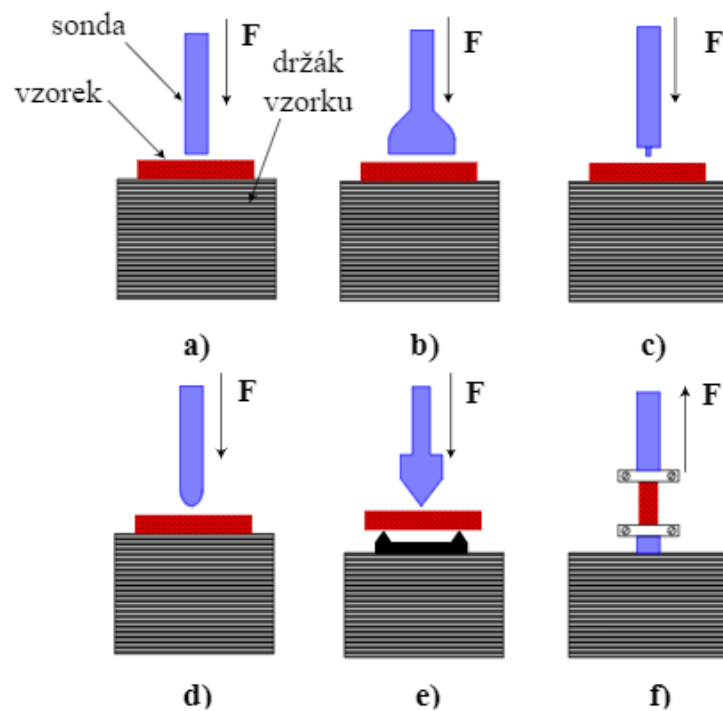
Měřená vlastnost	DSC	DTA	TGA	TMA	DMA	TOA	EGA
Specifická tepelná kapacita	●●●	●					
Entalpie změn struktury, entalpie stavových přechodů	●●●	●					
Entalpie tání, krystalizace	●●●	●					
Teplota tání (T_m)	●●●	●		●		●●●	
Čistota krystalu nepolymerních látek	●●●		●●●			●	
Vypařování, sublimace, (desorpce)	●●●	●	●●●			●●●	●●●
Teplota skelného přechodu (T_g)	●●●	●		●●●	●●●	●	
Tepelný rozklad, pyrolýza, depolymerizace, a degradace	●	●	●●●	●		●	●●●
Tepelná stabilita	●	●	●●●	●		●	●●●
Chemické reakce (např. polymerace)	●●●	●	●				
Oxidační degradace, oxidační stabilita	●●●	●●●	●●●	●			
Analýza složení	●●●		●●●				●●●
Srovnání různých šarží	●●●	●	●●●	●	●	●●●	●●●
Koeficient lineární teplotní roztažnosti				●●●			
Modul pružnosti				●	●●●		
Modul tahu					●●●		
Viskoelastické chování				●	●●●		

●●● – vhodná měřicí metoda, ● – méně vhodná měřicí metoda

1.4.1 Vybrané metody termické analýzy

1.4.1.1 Termomechanická analýza (TMA)

Termomechanická analýza je jedna z nejdůležitějších skupin metod termické analýzy, protože doplňuje ostatní významné termické metody jako TGA, DSC nebo DMA k lepší charakterizaci vzorku. Tato skupina metod zkoumá změny mechanických vlastností materiálu v závislosti na teplotě. V uzavřené cele za atmosférického tlaku je vzorek zahříván podle zvoleného teplotního programu a namáhán konkrétní silou snímanou citlivými tlakovými čidly, která může být dynamická nebo statická. Přístroje pro termomechanickou analýzu nabízejí vícero druhů měřících sond viz Obrázek 7. [15] [16]



Obrázek 7: Měřící sondy přístroje termomechanické analýzy a) expanzní b) makroexpanzní (dilatometrická) c) penetrační d) hemisferická e) tříbodový ohyb f) Tahová (pro filmy a vlákna) [15]

Určením vhodné sondy na povaze vzorku a požadovaných výstupních dat měření, lze stanovit některé fyzikální vlastnosti daného materiálu:

- Koeficient tepelné roztažnosti a jeho teplotní závislost
- Bod měknutí
- Teplota tání (T_m)
- Teplota skelného přechodu (T_g)
- Moduly pružnosti
- Relaxaci vzorku
- Viskoelastické vlastnosti včetně tzv. creepu
- Viskozitu tuhých látek
- Rozměrové změny v závislosti botnání/ dehydratace materiálu
- Pnutí v materiálu [12] [16]

1.4.1.2 Dynamická mechanická analýza (DMA)

Další významnou metodou termické analýzy vedle TMA, TGA nebo DSC je dynamická mechanická analýza, velice citlivá technika, díky níž lze měřit mechanické viskoelastické vlastnosti materiálu a umožňuje bližší pochopení závislosti mechanických vlastností materiálu na struktuře. Tato metoda zkoumá viskoelastickou odezvu vzorku na působení periodické síly nebo posunu v závislosti na teplotě, času nebo frekvenci. V přístroji je vzorek upínán mezi dvě rovnoběžná ramena, uložených na speciálních čepech, které slouží jako citlivé torzní pružiny. Ramena dokážou protichůdnými silami působit na vzorek cyklicky měnícím se napětím nebo cyklicky deformovat vzorek do určitého stupně deformace za určitého teplotního režimu. Celý systém je uložen v tepelně uzavřené cele, která umožňuje měření při teplotách přibližně od $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ nebo izotermní měření. Podle výběru různých nabízených ramen pro tento přístroj lze provádět měření v několika geometriích:

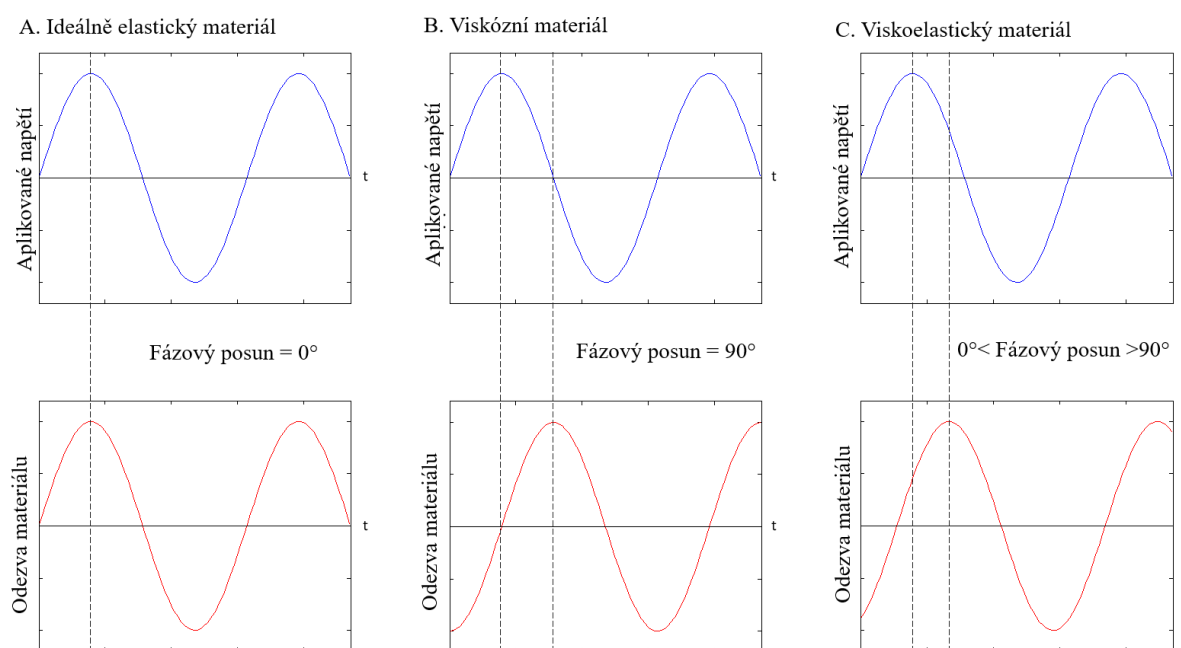
- Měření v tahu
- Měření v tlaku
- Měření v ohybu (jednobodový, dvoubodový, třibodový)
- Měření ve smyku [12] [17]

Z dat měření přístroje lze stanovit některé charakteristické vlastnosti daného vzorku:

- Teplota skelného přechodu (T_g)
- Teplota bodu měknutí
- Teplota tání (T_m)
- Modul pružnosti a jeho složky, modul v tahu
- Tlumící schopnost materiálu (mechanické ztráty)
- Stupeň krystalizace
- Bod zesítní
- Dlouhodobá teplotní stabilita
- Viskoelastické chování včetně tzv. creepu [12] [17]

Princip DMA a komplexní modul pružnosti

Měřený vzorek společně s rameny, na kterých je upnutý, vytváří rezonanční systém. Na vzorek je rameny působeno kmitavými silami a měřena odezva materiálu na vystavené periodické napětí. Záznamem takového měření jsou dvě sinusoidy. Jedna značí aplikovanou sílu a druhá materiálovou odezvu. Sinusoida materiálové odezvy je posunuta o hodnotu fázového úhlu δ a ztrátového faktoru ($\tan\delta$), podle vyvolané odezvy materiálu. Ideálně elastické materiály mají nulový ztrátový faktor, protože jejich materiálová odezva je totožná s aplikovanou silou. Na druhé straně zcela viskózní materiály mají nekonečně velký ztrátový faktor, díky neschopnosti materiálové odezvy se fázový posun se rovná ($\delta = 90^\circ$). [18] [19]



Obrázek 8: Závislost posunu sinusoid měření DMA na povaze materiálu [18]

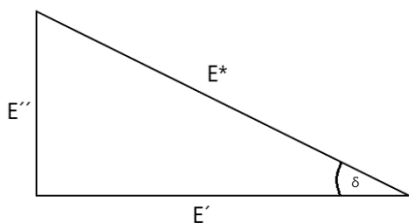
DMA, narozdíl od ostatních analytických termomechanických metod, dokáže podle závislosti velikosti amplitudy odezvy viskoelastického chování materiálu na dodávaném oscilačním napětí vypočítat dvě komponenty komplexního dynamického modulu: [18]

E' - Reálná složka (elastický modul) (Rovnice 3)

$$E'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos\delta \quad (3)$$

E'' - Imaginární složka (ztrátová složka) (Rovnice 4)

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin\delta \quad (4)$$



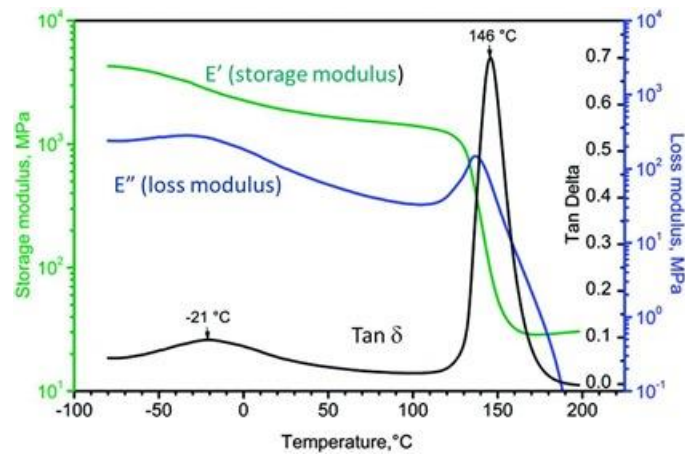
$$E^* = E' + iE'' \quad (5)$$

$$\tan\delta = E''/E' \quad (6)$$

Obrázek 9: Vztahy komplexního dynamického modulu sinusové deformace

Celkový komplexní modul pružnosti je roven součtu obou jeho komponent podle Rovnice 5. Elastický modul E' , jdoucí ve fázi s deformací, vyjadřuje míru zdánlivé tuhosti měřeného materiálu, vypovídá o schopnosti materiálu uchovávat a vracet přijatou energii tzn. míru ideální pružnosti materiálu. Na druhé straně velikost ztrátového modulu E'' , zpožděný o úhel δ odhaluje sklon materiálu ke ztrátě viskózní mechanické energie. Určuje množství přeměněné (tlumící) energie mezi molekulami v teplo v závislosti na jedné periodě deformace při určité teplotě. Komplexní modul ovšem není úplně totožný s Youngovým modulem pružnosti v tahu, který nám popisuje závislost lineárně působeného napětí a vyvolané

deformace materiálu. Na rozdíl od informace popisující pevnost materiálu v tahu, vypovídá komplexní modul, díky svým dvěma složkám, o schopnosti materiálu vracet nebo uchovávat energii, o schopnosti materiálu o ni přicházet a také poměr těchto efektů ($\tan\delta$), který se nazývá tlumení a je dán Rovnicí 6. [18] [19]



Graf 1: Graf měření DMA – Reálná složka E' , Imaginární složka E'' , tangenta delta [19]

Hlavní výhodou této metody, oproti ostatním, je získání informací o modulu pružnosti materiálu v široké škále teplot, díky nastavenému teplotnímu programu a odečtu informací po každém cyklu. Můžeme tak v krátké době určit pro jaké teplotní rozmezí je vhodná aplikace daného materiálu, namísto běžného měření, kdy by musel být vzorek zahřát na konkrétní teplotu a provedeno měření pro každou z nich. [17]

1.4.1.3 Termogravimetrická analýza (TGA)

Mezi nejzákladnější metody termické analýzy patří termogravimetrická analýza, která vznikla po objevu termických vah začátkem 20. století. Tato metoda zkoumá změny hmotnosti daného vzorku v závislosti na konkrétním tepelném programu ve stanovené atmosféře. Vzorek je plynule zahříván nebo ochlazován za doprovodu úbytku hmotnosti daného vzorku na základě rozkladu a uvolňování plynů (oxidů nebo hydroxidů příslušné látky, kovu). Komerčně dodávané přístroje TGA dosahují teplot 1000 °C a více. K měření je možno použít inertní atmosféru (dusík, argon, helium) nebo oxidující atmosféru (vzduch, kyslík). Termogravimetrie slouží k určení některých charakteristických informací o vzorku:

- Teplota rozkladu
- Analýza složení polymerů
- Analýza složení polymerních směsí (anorganická a organická plniva, pomocné výrobní látky jako rozpouštědla, vosky, aditiva a popel) [19] [20]

Pro lepší identifikaci uvolněných látek lze použít termogravimetrii kombinovanou s infračervenou spektrometrií. [20]

1.4.1.4 Diferenční termická analýza (DTA)

Diferenční termická analýza patří mezi nejstarší termické metody. Základy této metody se datují na přelom 19. a 20. století po vynálezu termoelektrického článku. Pomocí DTA je měřen rozdíl teplot mezi vzorkem a referenčním vzorkem (standardem) v závislosti na čase. Jako standard je nejčastěji používán korund, oxid hořečnatý, karbid křemíku a pro organické látky *n*-oktanol, polyethylen nebo silikonový olej. Jako nosiče vzorků jsou používány misky z dobrých teplotních vodičů (Cu, Ag, Pt) nebo keramické kelímky. Kelímky jsou ve společné tepelné cele, kde jsou zahřívány a termočlánky zavedené zvlášť do každého kelímku snímají rozdíl teplot mezi vzorkem a standardem. Zkoumaný vzorek během zahřívání vykazuje výkyvy teplot v závislosti na probíhajících dějích uvnitř vzorku, takže lze pomocí DTA sledovat fyzikální a chemické změny vlastností vzorku v závislosti na spotřebovaném (endotermním) nebo uvolněném (exotermním) množství tepelné energie. Pracovní teploty běžných přístrojů DTA dosahují od laboratorní teploty do cca 1500 °C. Vhodné referenční vzorky (inertní pro zvolené teploty), atmosféra v pracovní komoře a teplotní program se volí společně s vhodnou kalibrací přístroje pro různé druhy a hmotnosti měřených vzorků. DTA je mimo sledování některých změn ve vzorku probíhajících za určitých teplot spíše hojně využívána jako kvalitativní analýza složení směsí kovů, oxidů, solí, skel nebo minerálů. Pro větší přesnost

stanovení druhu změny ve vzorku (fázové přechody, změny struktury, oxidace, redukce, dehydratace, ...) je lepší zkombinovat DTA např. s TGA. [19] [20]

1.4.1.5 Diferenční snímací kalorimetrie (DSC)

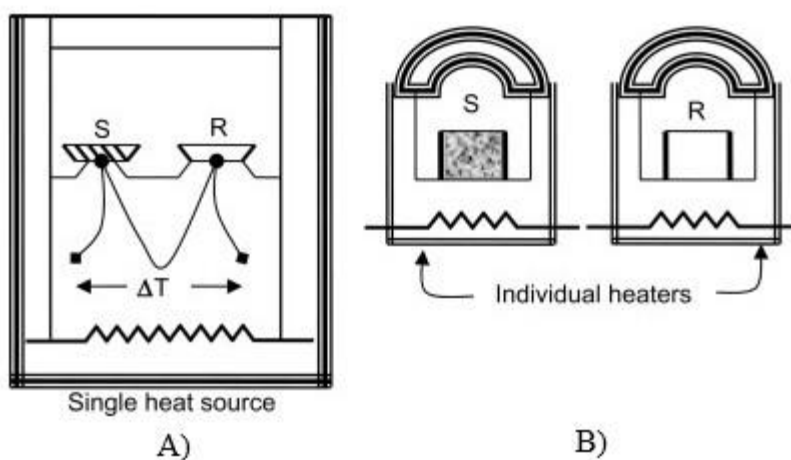
Diferenční snímací kalorimetrie je nejvýznamnější a nejpoužívanější termická metoda pro charakterizaci polymerů. Tato metoda nachází své základy v diferenční termické analýze (DTA). Přístroje DSC jsou podle provedení děleny na dva základní modely:

DSC s tepelným tokem (Heat flux DSC)

DSC s tepelným tokem měří rozdíl teplot mezi měřeným vzorkem a referenčním vzorkem pomocí rozdílu termoelektrických napětí jednotlivých termočlánků, které jsou v jedné kalorimetrické cele. Na základě údajů z tepelných čidel samostatných pro vzorek a referenci je vytvořena závislost tepelného toku na teplotě. Pro kalibraci jsou používány čisté kovy o známé entalpii tání. Jako referenční vzorek se obvykle používá prázdná pánvička.

DSC s kompenzací příkonu (Power compensation DSC)

DSC s kompenzací příkonu měří energii potřebnou pro udržení naprosto stejné teploty vzorku a reference, které jsou v separovaných kalorimetrických celách. Obě tyto cely jsou ohřívány nebo ochlazovány podle nastaveného teplotního programu, dokud nedojde k endotermickému ději (tání vzorku), kdy teplota reference začne převyšovat teplotu vzorku a je zvýšen příkon energie ke vzorku. Pokud dojde k exotermickému ději (krystalizace), je příkon k referenci snížen. Jako referenční vzorek se obvykle používá prázdná pánvička. [19] [20]



Obrázek 10: Schéma provedení A) DSC s tepelným tokem (jeden tepelný zdroj)
B) DSC s kompenzací příkonu (samostatné zdroje tepla) [21]

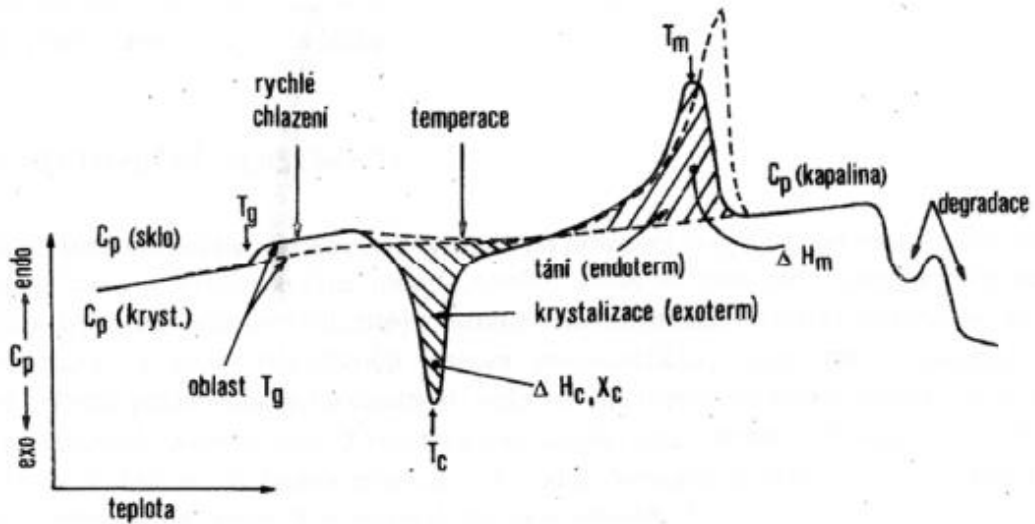
Pomocí DSC jsou měřeny změny tepla absorbované nebo uvolňované vzorkem při konkrétním teplotním programu. Mezi výhody této termické metody patří malé potřebné množství vzorku (3-10 mg) a měření jak pevných, tak kapalných vzorků. Pomocí této metody je možno zjistit závislost mezi termickými vlastnostmi a molekulární strukturou polymeru, morfologií a požadavky na jeho výrobu. Sledováním vyhodnocených termických dat prvního cyklu měření je možno sledovat tzv. paměť daného polymeru, tedy jakým způsobem byl při výrobě zpracován, proto je metoda DSC široce využívána pro kontrolu kvality, jak vstupního materiálu, tak hotových výrobků. Pro analýzu materiálu samotného je potřeba vzorek lineárně zchladit a opět zahřát. Tento druhý cyklus měření ukazuje skutečné vlastnosti daného materiálu. Dále je možno provést měření dlouhodobé stability vzorku, kdy je udržována izotermní teplota při oxidační nebo inertní atmosféře, nebo střídáním během měření závislém na nastaveném automatickém programu. [19] [20]

Pomocí této metody lze stanovit velké množství fyzikálních a chemických vlastností vzorku a dějů v něm:

- Teplota skelného přechodu (T_g)
- Teplota tání (T_m) a teplota varu
- Teplota tečení (T_f)
- Teplota a doba krystalizace
- Podíl krystalinity
- Entalpie fázových přechodů a chemických reakcí
- Stupeň zesítnění
- Oxidační stabilita (OIT)
- Termická stabilita
- Reakční kinetika
- Čistota materiálu [12]

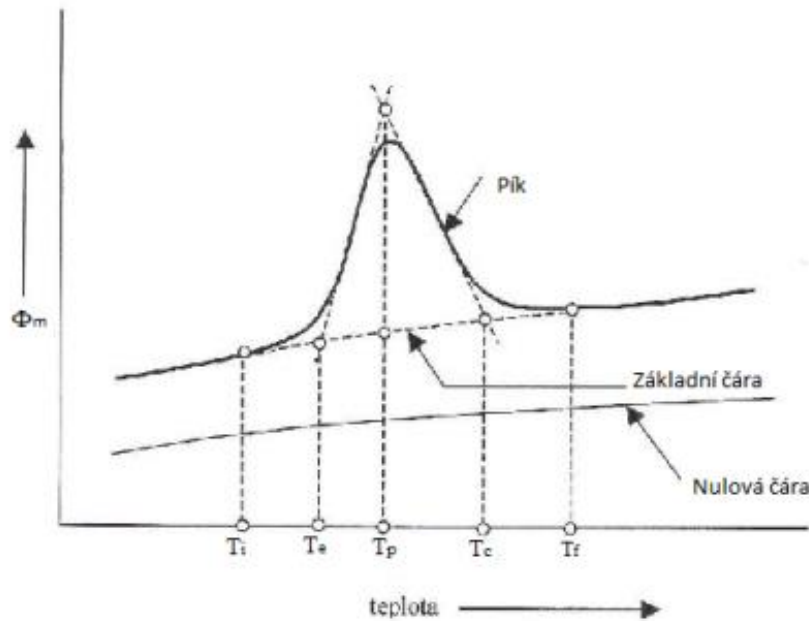
DSC křivka

Při měření DSC je zpracováván signál rozdíl teplot, resp. různé napětí mezi termočlánky reference a měřeného vzorku. Určitým rozdílem teplot ΔT je přiřazen tepelný tok ϕ . Závislost tepelného toku ϕ na teplotě a času se nazývá (kalorimetrická) DSC křivka a je výstupem měření DSC. [22]



Graf 2: Obecný průběh DSC křivky semikrystalického polymeru [22]

Z obecného průběhu DSC křivky (Obrázek 22) jsou zřejmé výkyvy hodnot měrné tepelné kapacity C_p , která je převedena z teplotního toku ϕ , s rostoucí teplotou. Každý z těchto píků je projevem termofyzikální přeměny nebo reakce v měřeném vzorku formou uvolnění nebo pohlcení tepla podle toho, o jakou přeměnu se jedná, musí přístroj zareagovat zvýšením nebo snížením příkonu. Entalpii dané přeměny nebo reakce lze vypočítat integrací oblasti jednotlivých výkyvů DSC křivky. [22]



Graf 3: Detail průběhu DSC křivky s charakteristickými pojmy [23]

Průběh DSC křivky, resp. její části jsou popsány základními pojmy:

- **Nulová čára** (zeroline, instrument baseline) – křivka naměřená bez vzorků a referencí nebo jen s prázdnými kelímky. V průběhu nedochází k žádným výkyvům teplotního toku a slouží k následné možnosti stanovení tepelné kapacity.
- **Základní čára vzorku** (baseline, specimen baseline) – přibližně lineární oblast DSC křivky, kde nedochází k přechodům nebo reakcím, tedy mimo oblast píku nebo skoku.
- **Virtuální základní čára** (virtuál baseline) – extrapolovaná nebo interpolovaná oblast základní čáry pod píkem nebo skokem, které se využívá pro stanovení vrcholové oblasti fázových přeměn nebo reakcí.
- **Pík** (Peak) – oblast DSC křivky odchylovající se od základní čáry vystupující k maximum nebo minimum a zpět na hodnotu základní čáry. Znárodnuje probíhající změny ve vzorku např. tání. Teplo uvolněné nebo spotřebované při reakci je znázorněno plochou píku a rychlost dané reakce jeho výškou.
- **Skok** (step) – oblast náhlé trvalé změny výšky DSC křivky v určitém teplotním intervalu určující např. skelný přechod. Výpočet výšky skoku se provádí rozdílem základní čáry před skokem a po něm. [23] [24]

2 Experimentální část

Cílem experimentální části této práce je zkoumat vliv koncentrace příměsí hvězdicovitých polymerů v epoxidových pryskyřicích na změny teploty skelného přechodu a modulu pružnosti. K měření požadovaných parametrů byly použity metody DSC a DMA. Součástí experimentální části byla i příprava vzorků epoxidových desek s příměsí hvězdicovitých polymerů pro následné měření.

2.1 Použité suroviny

K vytvoření vzorků pro měření byly firmou SYNPO a.s. poskytnuty následující suroviny:

CHS-EPOXY® 582

Epoxidová pryskyřice od firmy Spolchemie modifikovaná bi-funkčním reaktivním rozpouštědlem vhodná pro odlévání, kompozity, polymerní betony a malty. Čirá viskózní tekutina dodávaná v plechových nádobách. [25]

Tabulka 4: Vybrané vlastnosti CHS-EPOXY® 582 [25]

CHS-EPOXY® 582	
Viskozita (Pa.s, 25 °C)	0,64-072
Epoxidový index (mol/kg)	5,8-6,1
Epoxidový ekvivalent (g/mol)	165-173

IPDA

Isoforondiamin (3-(aminomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexanamin) pod obchodním názvem Vestamin® IPD od firmy Evonik, je tvrdidlo na aminové bázi, které obsahuje dvě aminoskupiny v molekule. Čirá tekutina dodávaná v plechových nádobách. [26]

Tabulka 5: Vybrané vlastnosti Vestamin® IPD [26]

Vestamin® IPD	
Čistota (hm. %)	99,7
Viskozita (mm ² /s)	19
Molekulová hmotnost (g/mol)	170,3
Aminové číslo (mg KOH/g)	660
Vodíkový ekvivalent (g/mol)	42,58

GTP 475

Hvězdicovitý polymer o obecném názvu polybutylmethakrylát-blok copolyglycidylmethakrylát. 40% roztok v THF, připravený polymerační metodou GTP. Viskóznější naoranžovělá kapalina.

Tabulka 6: Vybrané vlastnosti GTP 475

GTP 475	
Koncentrace roztoku (hm. %)	40
Polydisperzita	4,68
M _n	7456
M _w	34912

GTP 463

Hvězdicovitý polymer o obecném názvu polybutylmethakrylát. 50% roztok v THF, připravený polymerační metodou GTP. Viskóznější nažloutlá kapalina.

Tabulka 7: Vybrané vlastnosti GTP 463

GTP 463	
Koncentrace roztoku (hm. %)	50
GTP Polydisperzita	1,30
M_n	37444
M_w	47211

2.2 Laboratorní vybavení

K přípravě a měření vzorků v laboratoři firmy SYNPO a.s. a laboratořích ústavu chemie a technologie makromolekulárních látek na Univerzitě Pardubice bylo použito následující laboratorní vybavení:

Vybavení pro přípravu vzorků:

- Skla o rozměru 140 x 90 mm ošetřena separačním nátěrem, gumová distanční podložka ve tvaru „U“ o tloušťce 2 mm, kancelářské spony pro zafixování formy
- Digitální předvážková a analytická váha
- Vakuová komora
- Sušárna pro vytvrzení vzorků
- Stolní pila pro nařezání vzorků
- Digitální posuvné měřítko

Přístroje pro měření vzorků:

- DSC-Q2000 od firmy TA Instruments



Obrázek 11: DSC-Q2000 v SYNPO a.s.

- DMA DX04T od firmy RMI



Obrázek 12: DMA DX04T na ÚCHTML

2.3 Příprava vzorků

Nejprve byla skla, použitá k tvorbě formy na odlití vzorku, natřena separačním nátěrem, aby se zajistilo pohodlné vyjímání vytvrzené epoxidové desky z formy bez její destrukce. Vložením gumové distanční podložky ve tvaru „U“ mezi dvě skla a sepnutím pomocí kancelářských spon, vznikla forma pro odlití vzorků epoxidové pryskyřice.

Následně byl proveden výpočet poměru epoxidové pryskyřice a tvrdidla podle Rovnice 2 a výsledný poměr byl zaokrouhlen na 100:25.

$$H_{ekv} \cdot EE / kg \cdot F = g \text{ tvrdidla} / kg \text{ pryskyřice}$$

$$42,58 \cdot 5,8 \cdot 1,003 = 247,7 \text{ g tvrdidla} / kg \text{ pryskyřice}$$

Pomocí známého poměru epoxidové pryskyřice a tvrdidla byly vypočítány navážky pro jednotlivé vzorky o hmotnosti 30 g hlavní složky (epoxidová pryskyřice + hvězdicovité polymery akrylátového typu) a tvrdidla vůči hmotnosti složky epoxidové pryskyřice.

Tabulka 8: Vypočtené hmotnosti složek pro přípravu vzorků

Vzorek	CHS-EPOXY® 582	GTP 475 (40% roztok)	GTP 463 (50% roztok)	IPDA
Epoxy 582 + IPDA	30 g	-	-	7,5 g
EP + GTP 475 1 %	29,7 g	0,75 g	-	7,43 g
EP + GTP 475 2 %	29,4 g	1,5 g	-	7,35 g
EP + GTP 463 1 %	29,7 g	-	0,6 g	7,43 g
EP + GTP 463 2 %	29,4 g	-	1,2 g	7,35 g

Do plastového kelímku byly naváženy složky epoxidové pryskyřice a hvězdicovitých polymerů akrylátového typu podle vypočtených navážek, které byly následně pomalu promíchány skleněnou tyčinkou, aby došlo k promísení. Až poté bylo přidáno tvrdidlo a celá směs byla opět zamíchána. (Při nepromíchání epoxidové pryskyřice s hvězdicovitým polymerem před přidáním tvrdidla, vznikl na hladině špatně rozpustný film zreagovaného tvrdidla se složkou hvězdicovitého polymeru a výsledný vzorek byl nedotvrzen a tedy znehodnocen.) Směs byla vložena do vakuové komory k odstranění bublin. Hotová směs byla nalita do připravené formy a nechala se odstát při laboratorní teplotě 24 hodin. Poté byly vzorky dotvrzeny v sušárně podle jednotného režimu dotvrzování. 2 hodiny při teplotě 50 °C, hodinu při teplotě 80 °C, hodinu při teplotě 115 °C a ponechány v sušárně postupně vystydnout do druhého dne.

Vytvrzené epoxidové desky byly vyjmuty z formy a nařezány na stolní pile na pruhy o šířce cca 5 mm a délce 30-40 mm. Takto připravená tělíska byla použita k měření na DMA. Vzorky pro měření DSC se připravily uštípnutím malého kousku epoxidové desky za pomoci štípacích kleští.

2.4 Metody měření

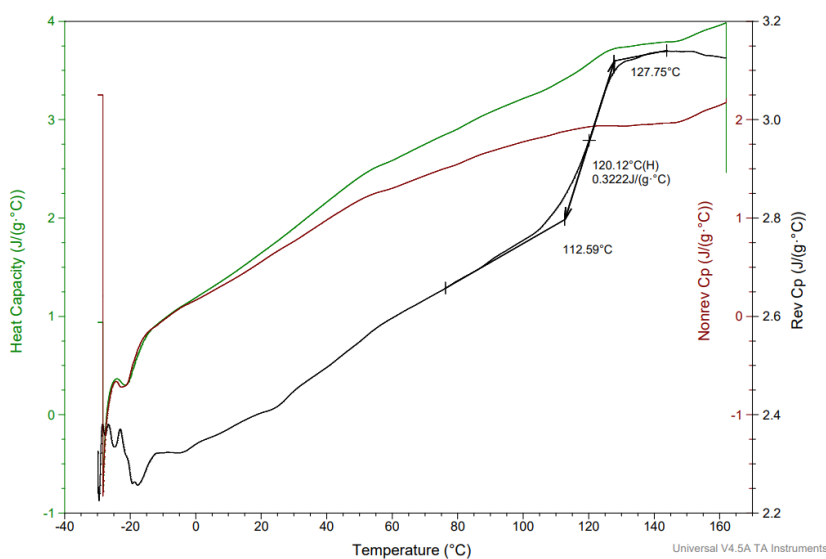
2.4.1 Měření DSC

Připravený vzorek (5-15 mg) byl přesně zvážen na analytických vahách a jeho hmotnost zadána do softwaru měřicího přístroje. Poté byl pinzetou vložen do hliníkového kelímku, přikryt hliníkovým víčkem a zalisován na speciálním lisu. Roztoky hvězdicovitých polymerů byly dávkovány pomocí kapátka. Takto zalisovaný vzorek byl vložen do kalorimetrické cely, vedle prázdného referenčního kelímku, přístroje DSC Q2000 (viz. Obrázek 11), které pracuje na principu DSC s tepelným tokem viz. Kapitola 1.4.1.5.

Byl zvolen modulovaný teplotní režim, kdy je určena rychlost ohřevu za minutu, ale zároveň se každou minutu vzorek ochladí o zvolený počet °C (modulační amplitudu). Při bližším zkoumání tak křivka ohřevu nevzrůstá lineárně, ale v sinusoidách. Měření je více citlivé než u běžného teplotního režimu. Hodnota teploty skelného přechodu T_g byla vyhodnocena za pomoci softwaru měřicího přístroje proložením schodu na křivce vratné tepelné kapacity (Rev Cp) v DSC grafu (viz. Graf 4). Teplotní režim byl identický pro všechny měřené vzorky.

Parametry měření:

- Teplotní režim: Modulovaný DSC
- Teplotní rozsah: -30 °C až 170 °C
- Rychlost ohřevu: 4 °C/min
- Modulační amplituda ohřevu: ± 1 °C



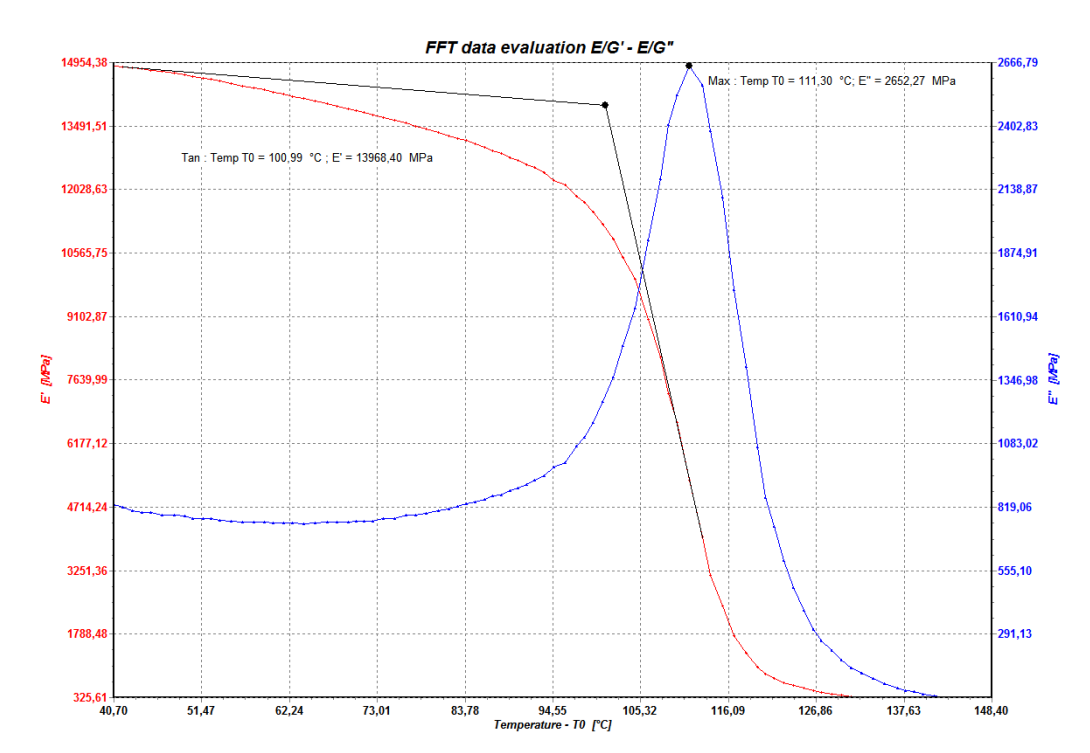
Graf 4: Ukázka vyhodnocení T_g u vzorku EP + GTP 475 1%

2.4.2 Měření DMA

Zhotovená tělíska vzorků byla změřena digitálním posuvným měřítkem a jejich rozměry zadány do softwaru přístroje DMA DX04T (viz. Obrázek 12). Dále byl do softwaru zadán teplotní režim měření spolu s frekvencí a mírou deformace. Po kalibraci přístroje byl vzorek upnut mezi dvě ramena zvoleného měřicího módu – jednoduchý vetknutý nosník (jednobodový ohyb). Komplexní modul pružnosti (E) byl stanoven z grafické závislosti jeho reálné (E') a imaginární složky (E'') na teplotě jako tangenta křivky reálné složky modulu a maxima křivky imaginární složky komplexního modulu pružnosti (viz. Graf 5). Všechny vzorky byly změřeny stejným způsobem, ale počáteční teplota měření se může lišit v závislosti na teplotě v laboratoři.

Parametry měření:

- Měřicí mód: jednoduchý vetknutý nosník
- Teplotní rozsah: 25 °C (laboratorní teplota) až 150 °C
- Rychlost ohřevu: 3 °C/min
- Frekvence deformace: 1 Hz
- Velikost deformace: $\pm 0,15$ mm



Graf 5: Ukázka vyhodnocení E' , E'' u vzorku EP + GTP 475 2%

3 Výsledky a diskuze

Celkem bylo k měření použito 5 vzorků připravených epoxidových tělísek a 2 vzorky roztoků hvězdicovitých polymerů viz kapitola 2.1 a 2.3. Stanovení teploty skelného přechodu bylo provedeno pomocí DSC. Pomocí DMA proběhlo stanovení komplexního modulu pružnosti a jeho složek. Výsledky měření připravených vzorků s příměsí hvězdicovitých polymerů jsou vztažené k referenčnímu vzorku bez příměsi.

3.1 Výsledky měření DSC

Výsledky měření teploty skelného přechodu jsou rozděleny pro oba hvězdicovité polymery a vzorky s jejich příměsí. Jako referenční vzorek bylo použito epoxidové tělísko bez příměsi hvězdicovitého polymeru. Diskutovány jsou dohromady.

Objektem prvního měření byla epoxidová tělíska s příměsí hvězdicovitého polymeru akrylátového typu GTP 475 o obecném názvu polybutylmethakrylát-blok copolyglycidylmethakrylát, referenční vzorek a samotný roztok GTP 475.

Tabulka 9: Naměřené hodnoty T_g přechodu pro vzorky s příměsí GTP 475 a referenci

Vzorek	Hmotnostní podíl GTP 475 [%]	T_g [°C]
Epoxy 582 + IPDA (Referenční vzorek)	0	119,99
EP + GTP 475 1 %	1	120,12
EP + GTP 475 2 %	2	97,42
GTP 475	100	34,58

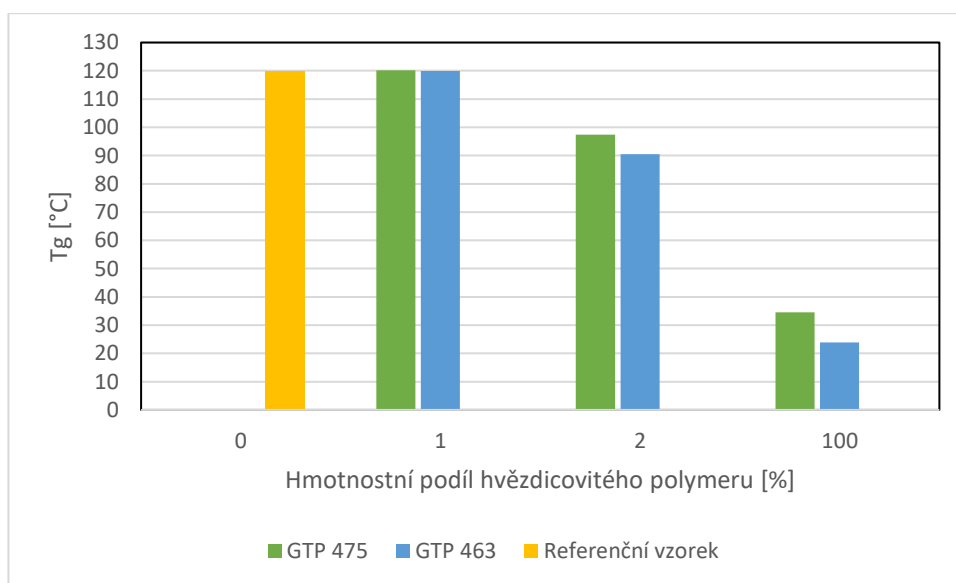
Z Tabulky 9 hodnot prvního měření lze vidět, že vůči referenčnímu vzorku přídavek 1 hm. % GTP 475 nesnížil teplotu skelného přechodu, avšak přídavek 2 hm. % se projevil snížením teploty skelného přechodu o 22,57 °C (18,8 %).

Objektem druhého měření byla epoxidová tělíska s příměsí hvězdicovitého polymeru akrylátového typu GTP 463 o obecném názvu polybutylmethakrylát, referenční vzorek a samotný roztok GTP 463.

Tabulka 10: Naměřené hodnoty T_g pro vzorky s příměsí GTP 463 a referenci

Vzorek	Hmotnostní podíl GTP 463 [%]	T_g [°C]
Epoxy 582 + IPDA (Referenční vzorek)	0	119,99
EP + GTP 463 1 %	1	119,94
EP + GTP 463 2 %	2	90,44
GTP 463	100	23,83

Z Tabulky 10 hodnot druhého měření lze vidět, že vůči referenčnímu vzorku přídavek 1 hm. % GTP 463 nesnížil teplotu skelného přechodu, avšak přídavek 2 hm. % se projevil snížením teploty skelného přechodu o 29,55 °C (24,63 %).



Graf 6: Srovnání teplot skelného přechodu jednotlivých vzorků

Diskuze

Z porovnaných výsledků měření teplot skelného přechodu v Grafu 6, můžeme vidět, že podíl 1 hm. % obou hvězdicovitých polymerů neovlivnil hodnotu T_g oproti referenčnímu vzorku. Tato skutečnost je zřejmě způsobena příliš malou koncentrací příměsi ve vzorku a neovlivňuje tak aplikační teplotu výsledné epoxidové pryskyřice. Příměs 2 hm. %

hvězdicovitých polymerů ovšem znatelně snižuje T_g oproti referenčnímu vzorku. V případě GTP 475 se jedná o 18,8 % (22,57 °C) a v případě GTP 463 dokonce o 24,63 % (29,55 °C). Při této koncentraci se na DSC křivce obou měření objevil nepatrný schod okolo 30 °C, který můžeme přisuzovat T_g samotných hvězdicovitých polymerů a je způsobeno jejich částečnou nemísitelností s epoxidovými pryskyřicemi. Snižování T_g u směsi 2 hm. % GTP 463 je způsobeno nízkým T_g samotného hvězdicovitého polymeru ($T_g = 23,83$ °C) a faktem, že tyto molekuly jsou dispergovány v polymerní síti epoxidové pryskyřice. Menší snížení T_g u směsi 2 hm. % GTP 475 je způsobeno vyšší teplotou skelného přechodu samotného hvězdicovitého polymeru ($T_g = 34,58$ °C) a přítomností glycidylových skupin na ramenech molekul GTP 475, které jsou schopny se zabudovat do polymerní sítě epoxidové pryskyřice. Příměs 2 hm. % GTP 475 nebo GTP 463 snižuje aplikační teplotu výsledné epoxidové pryskyřice.

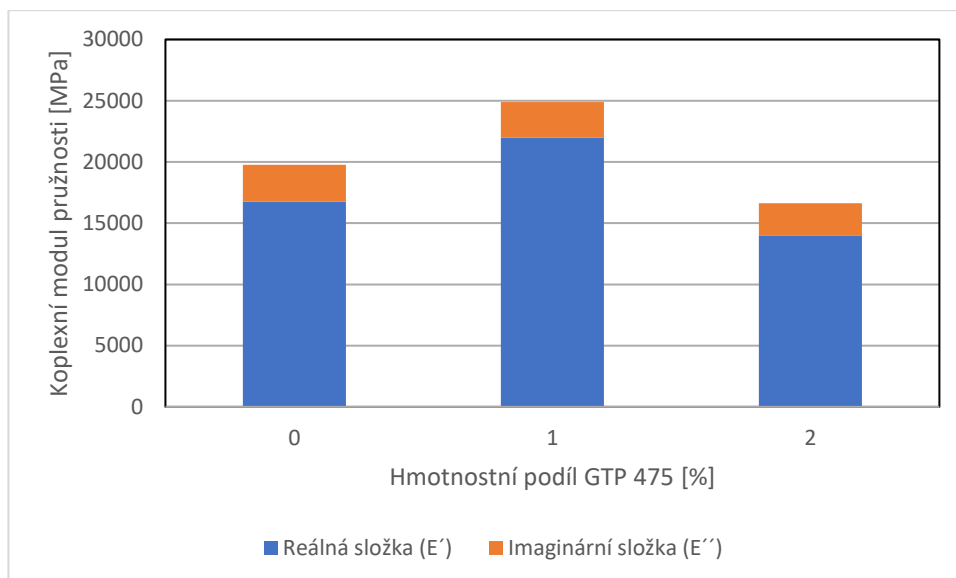
3.2 Výsledky měření DMA

Výsledky měření komplexního modulu pružnosti byly vypočteny součtem jeho reálné a imaginární složky a rozděleny podle druhu příměsi hvězdicovitého polymeru. Jako referenční vzorek bylo použito epoxidové tělísko bez příměsi hvězdicovitého polymeru. Diskutovány jsou dohromady.

Objektem třetího měření byla epoxidová tělíska s příměsí hvězdicovitého polymeru akrylátového typu GTP 475 o obecném názvu polybutylmethakrylát-blok copolyglycidylmethakrylát a referenční vzorek.

Tabulka 11: Naměřené hodnoty E a jeho složek pro vzorky s příměsí GTP 475 a referenci

Vzorek	Hmotnostní podíl GTP 475 [%]	Reálná složka [MPa]	Imaginární složka [MPa]	Komplexní modul pružnosti [MPa]
Epoxy 582 + IPDA	0	16768,81	2989,03	19757,84
EP + GTP 475 1 %	1	21980,21	2908,23	24888,44
EP + GTP 475 2 %	2	13968,40	2652,27	16620,67



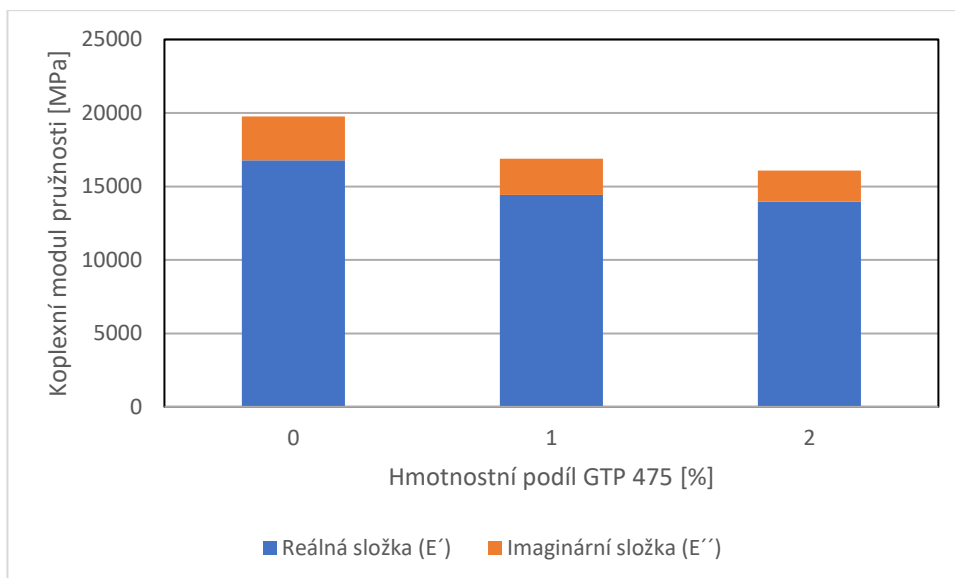
Graf 7: Naměřené hodnoty E a jeho složek v závislosti na hmotnostním podílu příměsi GTP 475

Z Tabulky 11 a Grafu 7 lze vidět, že oproti referenci vykazuje vzorek s příměsí 1 hm. % GTP 475 výrazný vzrůst komplexního modulu pružnosti o 5130,6 MPa (25,96 %) a naopak vzorek s příměsí 2 hm. % GTP 475 vykazuje úbytek komplexního modulu pružnosti o 3137,17 MPa (15,88 %).

Objektem čtvrtého měření byla epoxidová tělíska s příměsí hvězdicovitého polymeru akrylátového typu GTP 463 o obecném názvu polybutylmethakrylát a referenční vzorek.

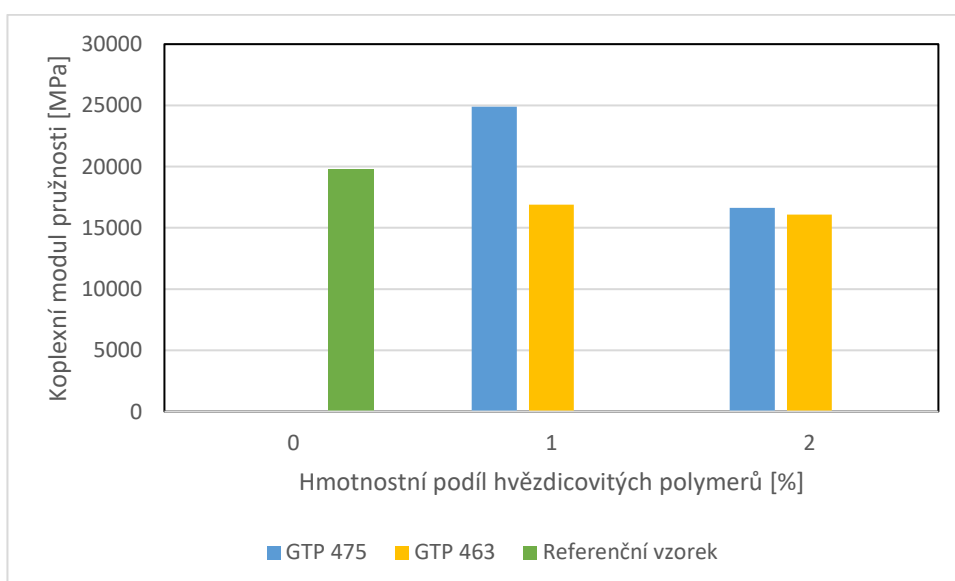
Tabulka 12: Naměřené hodnoty E a jeho složek pro vzorky s příměsí GTP 463 a referenci

Vzorek	Hmotnostní podíl GTP 463 [%]	Reálná složka [MPa]	Imaginární složka [MPa]	Komplexní modul pružnosti [MPa]
Epoxy 582 + IPDA	0	16768,81	2989,03	19757,84
EP + GTP 463 1 %	1	14424,48	2461,68	16886,16
EP + GTP 463 2 %	2	13976,96	2113,23	16090,19



Graf 8: Naměřené hodnoty E a jeho složek v závislosti na hmotnostním podílu příměsi GTP 463

Z Tabulky 12 a Grafu 8 lze vidět, že oproti referenci vykazuje vzorek s příměsí 1 hm. % GTP 463 pokles komplexního modulu pružnosti o 2871,68 MPa (14,53 %) a vzorek s příměsí 2 hm. % GTP 463 vykazuje ještě větší pokles komplexního modulu pružnosti o 3667,65 MPa (18,56 %).



Graf 9: Srovnání komplexního modulu pružnosti jednotlivých vzorků

Diskuze

Z porovnaných hodnot komplexního modulu pružnosti v Grafu 9 lze vidět velký rozdíl komplexního modulu pružnosti u příměsi 1 hm. % hvězdicovitých polymerů. Zatímco přítomnost GTP 463 ve vzorku snížila E o 14,53 % vůči referenčnímu vzorku a pokles probíhal z obou složek E (viz. Tabulka 12), vzorek s 1 hm. % GTP 475 vykazoval značný nárůst o 25,96 %, kdy hlavní zvyšující se složkou byla elastická složka komplexního modulu pružnosti a u ztrátové složky byl pozorován naopak mírný pokles (viz. Tabulka 11). U obou vzorků s příměsí 2 hm. % hvězdicovitých polymerů bylo pozorováno podobné snížení E (viz. Tabulka 11, 12) o 15,88 % u GTP 475 a 18,56 % u GTP 463, kdy ztráta E' byla téměř stejná, rozdíl cca 9 MPa a ztráta E'' se lišila o cca 540 MPa. Základ vysvětlení těchto hodnot můžeme nalézt už výše v diskuzi teplot skelného přechodu. GTP 475 má na ramenech své molekuly glycidylové skupiny, díky kterým je schopný zabudovat se přímo do polymerní sítě epoxidové pryskyřice, zatímco GTP 463 obsahující butylmethakrylát je pouze dispergován. Oba typy hvězdicovitých polymerů fungují vzhledem k jejich částečné nemísitelnosti s epoxidovými pryskyřicemi jako měkká místa rozmístěná v polymerní síti. Jak je zřejmé z dat měření, mechanické vlastnosti epoxidových desek ovlivňují pozitivně pouze hvězdicovité polymery schopné zabudovat se do polymerní sítě, kde zvyšují elasticitu materiálu, ale jen do určité koncentrace. V tomto případě příměs 1 hm. % GTP 475.

4 Závěr

Součástí této bakalářské práce bylo nejprve v první části vypracování rešerše na téma epoxidové pryskyřice, jejich výrobu, způsoby vytvrzování a jejich vlastnosti. Dále se první část rešerše zabývala obecně hvězdicovitými polymery. V druhé části rešerše byly zmíněny základy termického chování polymerů a popis jednotlivých termických a termomechanických analytických metod, kdy byl kladen důraz na dynamickou mechanickou analýzu a diferenční skenovací kalorimetrii.

V experimentální části bylo připraveno pět vzorků tělísek z epoxidových desek vytvrzených polyaminem, kdy čtyři z nich obsahovala příměs hvězdicovitého polymeru akrylátového typu. U těchto vzorků byly změřeny teploty skelného přechodu pomocí diferenční skenovací kalorimetrie a stanoven komplexní modul pružnosti a jeho složek pomocí dynamické mechanické analýzy. Cílem tohoto experimentu bylo stanovit, jak příměs hvězdicovitých polymerů v epoxidové pryskyřici ovlivňuje výše zmíněné vlastnosti.

Z výsledků měření teploty skelného přechodu a komplexního modulu pružnosti je zřejmé, že jediný vzorek o příměsí 1 hm. % GTP 475 vykazoval pozitivní vlastnosti oproti referenčnímu vzorku, kdy nebyla ovlivněna teplota skelného přechodu materiálu, ale prokázal zlepšení mechanických vlastností ve formě vzrůstu komplexního modulu pružnosti o 25,96 %. U ostatních vzorků došlo ke zhoršení měřených vlastností. Vzhledem k zjištěným vlastnostem by mohly být epoxidové pryskyřice s příměsí 1 hm. % GTP 475 využity například pro tvorbu laminátů s lepší houževnatostí v automobilovém průmyslu.

Použitá literatura

- [1] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery-výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [2] LIDAŘÍK, M., KINCL, J., ROTH, V., BRING, A.; *Epoxidové pryskyřice*, SNTL, Praha 1959
- [3] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha, VŠCHT, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [4] KOŠTÁL, Ondřej. *Vlastnosti Zn pigmentovaných nátěrových hmot na bázi epoxidové pryskyřice v závislosti na struktuře a koncentraci plniva*. Pardubice, 2020. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [5] LI, Kai, Ni HUO, Xinping LIU, Jue CHENG a Junying ZHANG, 2016. Effects of the furan ring in epoxy resin on the thermomechanical properties of highly cross-linked epoxy networks: *A molecular simulation study*. [online]. **6**, 769–777. Dostupné z: doi:10.1039/C5RA22955C
- [6] ZÁRYBNICKÁ, Lucie. *Tvrdidla na bázi derivátů hexachloro-cyklo-trifosfazenu pro epoxidové pryskyřice*. Pardubice, 2017. Disertační práce. Univerzita Pardubice.
- [7] KADAM, Pravin Gopal a Shashank MHASKE, 2011. Synthesis of Star-Shaped Polymers. *Designed Monomers and Polymers* [online]. **14**(6), 515–540. Dostupné z: doi:10.1163/156855511X598614
- [8] REN, Jing M, Thomas G MCKENZIE, Qiang FU, Edgar H H WONG, Jiangtao XU, Zesheng AN, Sivaprakash SHANMUGAM, Thomas P DAVIS, Cyrille BOYER a Greg G QIAO, 2016. *Star Polymers*. *Chemical Reviews* [online]. **116**(12), 6743–6836. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.6b00008
- [9] PINTO, Rochele, Gediminas MONASTYRECKIS, Hamza Mahmoud ABOELANIN, Vladimír SPACEK a Daiva ZELENIAKIENE, 2022. Mechanical properties of carbon fibre reinforced composites modified with star-shaped butyl methacrylate. *Journal of Composite Materials* [online]. **56**(6), 951–959. Dostupné z: doi:10.1177/00219983211065206
- [10] ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. Vyd. 2., dopl. a upr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2009. ISBN 978-80-7395-166-5.
- [11] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.

- [12] WAGNER, M. *Thermal Analysis in practise: Collected applications*. Sonnenbergstrasse 74 Dchwarzenbach, Switzerland: Mettler-Toledo AG, Analytical, 2018. ISBN 978-1-56990-643-9.
- [13] MENCZEL, Joseph D, R Bruce PRIME a Patrick K GALLAGHER, 2009. *Thermal Analysis of Polymers* [online]. B.m.: John Wiley & Sons, Ltd., ISBN 9780470423837. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/9780470423837.ch1>
- [14] BLAŽEK, A.; *Termická analýza*. Vydavatelství Praha, SNTL, 1972
- [15] POLANSKÝ, Radek. *Teoretické a praktické aspekty termomechanické analýzy* [online], Elektrotechnika ISSN 1213–1539, 2008,15 – 18.4.2008. Dostupné z: <http://www.elektrotechnika.cz/cz/clanky/energetika--vykonova-elektronika--elektrotechnologie/0/teoreticke-a-prakticke-aspekty-termomechanicke-analyzy/>
- [16] CHINN, Richard E, 2019. Thermomechanical Analysis. In: *Materials Characterization* [online]. B.m.: ASM International. ISBN 978-1-62708-213-6. Dostupné z: doi:[10.31399/asm.hb.v10.a0006674](https://doi.org/10.31399/asm.hb.v10.a0006674)
- [17] MENARD, Kevin a Noah MENARD, 2020. *Dynamic Mechanical Analysis* [online]. ISBN 9780429190308. Dostupné z: doi:[10.1201/9780429190308](https://doi.org/10.1201/9780429190308)
- [18] Raja, P.M.V. & Barron, A.R., 2021. Dynamic Mechanical Analysis [online]. Dostupné z: <https://chem.libretexts.org/@go/page/55857>
- [19] CHARTOFF, Richard P, Joseph D MENCZEL a Steven H DILLMAN, 2009. *Thermal Analysis of Polymers* [online]. B.m.: John Wiley & Sons. ISBN 9780470423837. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/9780470423837.ch5>
- [20] Seilerová, L., Brusová, H., Kratochvíl, B., & Krejčík, L. 2012. *Využití metod termické analýzy ve výzkumu a vývoji léčiv* [online]. Chemické Listy, 106(10), 890–895. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/828>
- [21] PEKAŘ, L., ed. *Advanced Analytic and Control Techniques for Thermal Systems with Heat Exchangers* [online]. B.m.: Academic Press, s. 149–166. ISBN 978-0-12-819422-5. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819422-5.00005-0>
- [22] Učební materiál. *Termické analýzy* [online], Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická Dostupné z: https://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf
- [23] KOPECKÝ, Jan. Určení kinetických parametrů reakcí pomocí DSC měření. Brno, 2018. Diplomová práce. VUT v Brně.
- [24] MAZÁČOVÁ, Veronika. *Možnosti aplikace metody DSC*. Praha, 2017. Bakalářská práce. ČVUT v Praze.

- [25] SPOLCHEMIE. Produktový katalog, 2022 [online] Dostupné z:
<https://www.spolchemie.cz/cs/produktovy-katalog/>
- [26] EVONIK OPERATION. Produktový list Vestamin® IPD [online] Dostupné z:
https://www.productfinder.crosslinkers.com/pdf/daten/Vestamin_IPD_e.pdf