

# Využití FTIR a UV VIS spektroskopických metod v materiálových vědách

Bc. Leoš Polka

---

Diplomová práce  
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

**Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně**

**Fakulta technologická**

**Ústav fyziky a mater. inženýrství**

**akademický rok: 2011/2012**

# **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**

**(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)**

**Jméno a příjmení: Bc. Leoš POLKA**

**Osobní číslo: T10349**

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

**Studijní obor: Materiálové inženýrství**

**Téma práce: Využití FTIR a UV VIS spektroskopických metod  
v materiálových vědách.**

#### Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte krátkou literární rešerši v rozsahu (max.10 A4 stran) popisující základní typy spektrálních pásů a jejich polohy ve spektru vzhledem ke struktuře polyolefinů, zejména polypropylenu (PP). Zvláštní pozornost věnujte využití polarizované FTIR pro charakterizaci orientovaných vzorků.
2. Zpracujte teoretickou část DP, kde budou shrnuty fyzikální principy obou metod, typy elektronových a rotačně-vibračních přechodů, typy vibračních módů. Stručně popište možnost dekonvoluce spektrálních pásů na jednotlivé příspěvky (max. 50 A4 stran).
3. Zpracujte popis všech použitých experimentálních metod a postupů (jenom shrnutí ve formě tabulky), specifikujte použité přístroje, chemikálie, software, a jiné pracovní pomůcky použité při řešení DP.
4. Provedte vlastní měření IČ a UV VIS spekter vzorků PP o různém stupni orientace. Každé měření zopakujte 2x v transmissním uspořádání.
5. Provedte kvalitativní analýzu naměřených spekter a přiřazení jednotlivých absorpčních pásů ke strukturním jednotkám. V případě komplexních tvarů čáry proveďte dekonvoluci na jednotlivé příspěvky.
6. Zpracujte naměřené hodnoty do tabulek a grafů, proveďte jejich případnou simulaci, linearizaci apod. Pro grafickou úpravu použijte předepsaný formát grafů a tabulek.
7. Provedte diskuzi a interpretaci naměřených výsledků v rozsahu max. 30 A4. V případě velkého množství opakujících se obrázků a tabulek s výsledky měření tyto uveďte jako přílohu.
8. Zpracujte závěry z řešení DP v rozsahu max. 3 A4.
9. Zpracujte seznam symbolů a zkratk, seznamy obrázků, tabulek, schémat.
10. Citujte veškerou použitou literaturu, včetně webovských stránek. Pro citaci použijte požadovaný typografický formát.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. **Web of Science.**
2. **Chemical Abstracts - SciFinder Scholar.**
3. **L. Lapčík, L. Lapčík, M. Pekař, M. Veselý, M. Čeppan: "Fyzikální chemie II. Návody na laboratorní cvičení". Učební texty - VUT Brno. Vysoké učení technické v Brně, Brno (1996). ISBN 80-214-0854-5.**
4. **P.W. Atkins: "Fyzikálna chémia." Časť 2b. 6. vyd. Oxford University Press a Slovenská technická univerzita v Bratislave, Oxford, Melbourne, Tokyo, Bratislava (1999). ISBN 80-227-1238-8.**
5. **O. Howarth: "Theory of Spectroscopy." Thoms Nelson and Sons, Ltd., London (1973). ISBN 0-17-761035-2.**

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Lubomír Lapčík, Ph.D.**

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **13. února 2012**

Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2012**

Ve Zlíně dne 13. února 2012

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*



  
Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: .....

Obor: .....

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně .....

.....

---

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Cieľom tejto diplomovej práce bolo štúdium vplyvu mechanickej orientácie na štruktúru polypropylénu (PP) metódou infračervenej spektroskopie (IČ) s Fouriérovou transformáciou (FTIR). Pri teplotách nad teplotou skleneného prechodu  $T_g$  dochádza v orientovanej štruktúre PP v čase k pozvoľnému preusporiadaniu makromolekúl PP a ku znižovaniu koncentrácie defektov. Tieto procesy sú v tejto diplomovej práci študované pomocou analýzy FTIR spektier a ich rozkladom na jednotlivé príspevky. Merania boli prevádzané v transmisnom usporiadaní na IČ spektrometri FTIR-8601PC (Shimadzu, Japonsko) pri izbovej teplote. Študované materiály boli podrobené taktiež UV VIS spektroskopickému analýze.

Kľúčová slova: polypropylén, FTIR, infračervená spektroskopia, mechanická orientácia

## **ABSTRACT**

The aim of this MSc. thesis was to study the effect of mechanical orientation on structure of polypropylene (PP) by means of infrared spectroscopy (IR) with Fourier transformation (FTIR). At the temperatures above glass transition temperature  $T_g$  the gradual rearrangement of PP macromolecules was proceeding and decrease of defects concentrations with time was observed. The latter rearrangement processes were followed in this thesis by means of analysis of FTIR spectra and their decomposition to individual components. Measurements were performed in transmission mode on IR spectrometer FTIR-8601PC (Shimadzu, Japan) at the ambient temperature. Studied materials were also analyzed by means of UV VIS spectroscopy.

Keywords: polypropylene, FTIR, infrared spectroscopy, mechanical orientation

Tu na tomto mieste by som chcel predovšetkým poďakovať svojmu vedúcemu práce profesorovi Ing. Lubomírovi Lapčíkovi, PhD. za jeho odborné rady a pomoc pri vypracovaní diplomovej práce. Taktiež by som chcel poďakovať Ing. M. Hřibové, Ph.D. a prof. Ing. F. Rybníkářovi, DrSc. z Ústavu výrobného inžinierstva FT UTB v Zlíne za zapožičanie študovaných vzoriek filmov polypropylénu.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.



*„Len dve veci sú nekonečné. Vesmír a ľudská hlúposť. Pri tej prvej si však nie som taký istý.“*

*Albert Einstein*

# OBSAH

ÚVOD.....	12
<b>I TEORETICKÁ ČASŤ .....</b>	<b>13</b>
<b>1 SPEKTROSKOPIA.....</b>	<b>14</b>
1.1 FTIR SPEKTROSKOPIA .....	15
1.1.1 Vibračné stavy.....	16
1.1.2 Rotačné stavy .....	20
1.1.3 Vibračno-rotačné stavy .....	21
1.1.4 Väzby a skupiny skúmané v infračervenej oblasti .....	23
1.1.5 Technika merania infračervených spektier .....	24
1.1.6 Prístrojová technika.....	25
1.1.7 Transmisné techniky .....	27
1.1.8 Reflexné techniky.....	28
1.1.9 Kubelka-Munkova teória .....	30
1.2 UV VIS SPEKTROSKOPIA.....	31
1.2.1 Teoretické základy .....	32
1.2.2 Absorpčné spektrá.....	34
1.2.3 Elektrónové prechody .....	35
1.2.4 Meranie absorpčných spektier .....	37
1.2.5 Typy molekúl a skupín absorbujúcich UV VIS oblasti .....	39
<b>2 POLARIZÁCIA.....</b>	<b>41</b>
2.1 ELEKTROMAGNETICKÉ VLNIENIE.....	41
2.1.1 Polarizácia odrazom svetla.....	42
2.1.2 Polarizácia lomom svetla .....	43
2.1.3 Polarizácia dvojlomom.....	43
2.1.4 Polarizácia polaroidom.....	44
<b>3 ROZKLAD SPEKTIER.....</b>	<b>45</b>
3.1 DEKONVOLUCE A TECHNIKA KONEČNÝCH ŠTVORCOV .....	45
3.1.1 Technika konečných štvorcov .....	45
3.1.2 Využitie .....	46
<b>4 POLYPROPYLEN.....</b>	<b>47</b>
4.1 ŠTRUKTÚRA .....	47
4.2 PRÍPRAVA A VLASTNOSTI .....	48
4.3 VYUŽITIE .....	49
<b>II PRAKTICKÁ ČASŤ .....</b>	<b>50</b>
<b>5 MATERIÁLY, ZARIADENIA A METÓDY.....</b>	<b>51</b>
5.1 SKÚMANÉ VZORKY .....	51
5.1.1 Polypropylénové filmy.....	51
5.2 PRÍSTROJE, PRINCÍPY, ŠPECIFIKÁCIE MERANÍ.....	52
5.2.1 Infračervená spektroskopia .....	52
5.2.2 UV-VIS spektroskopia .....	53

5.2.3	Usporiadanie merania.....	53
5.3	VYHODNOTENIE VÝSLEDKOV IČ SPEKTROSKOPIE .....	54
5.3.1	Rozložené IČ spektrá vybraných vzoriek PP .....	61
5.4	VYHODNOTENIE VÝSLEDKOV UV/VIS SPEKTROSKOPIE .....	71
5.4.1	Rozložené UV-VIS spektrá vybraných vzoriek PP .....	72
	<b>ZÁVER.....</b>	<b>76</b>
	<b>ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY .....</b>	<b>77</b>
	<b>ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A ZKRATIEK.....</b>	<b>80</b>
	<b>ZOZNAM OBRÁZKOV .....</b>	<b>82</b>
	<b>ZOZNAM TABULIEK .....</b>	<b>85</b>
	<b>ZOZNAM PRÍLOH.....</b>	<b>86</b>

## ÚVOD

21. storočie je často považované za éru polymérnych materiálov z čoho vyplýva, že metódy štrukturálnej analýzy týchto materiálov sú využívané v mnohých oblastiach priemyslu. S pokrokom v oblasti výpočtovej techniky sa otvárajú nové možnosti vyhodnocovania rôznych druhov spektier. V tejto práci boli bližšie skúmané metódy analýzy FTIR a UV-VIS spektroskopii aplikovaných na vzorky orientovaného polypropylénu. V teoretickej časti boli popísané princípy optických metód štrukturálnej analýzy. Následne z nameraných spektier boli vybrané oblasti pre štúdium kryštalinity vzoriek. Polypropylén predstavujem jeden z najvyužívanejších plastov, s ktorým sa stretávame v každodennom živote.

## **I. TEORETICKÁ ČASŤ**

## 1 SPEKTROSKOPIA

Spektroskopia sa zaoberá interakciou medzi elektromagnetickým žiarením a skúmanou látkou. Spektroskopická analýza poskytuje z nameraných frekvencií absorbovaného alebo emitovaného žiarenia dôležité informácie o energetických hladinách študovaných látok. Teoretická interpretácia týchto nameraných energetických hladín je založená na zákonoch kvantovej mechaniky a dovoľuje nám z nameraných dát získať detailné informácie o štruktúre študovaných látok.

Spektroskopia má aj ďalší význam napríklad pre fotochémiu, tj. štúdium reakcií iniciovaných absorpciou elektromagnetického žiarenia. Pre analýzu priebehu takýchto reakcií je nutné poznanie fyzikálnych procesov, ku ktorým dochádza absorpciou žiarenia látkami v priebehu fotochemickej reakcie.

K významným výhodám analýzy látok pomocou spektroskopických metód patri aj skutočnosť, že k samotnému experimentu je potrebné relatívne malé množstvo vzorku a takto skúmaná vzorka sa spravidla neznehodnotí a môže byť následne použitá k ďalším metódam analýzy.

Tab. 1. Typy optických spektier[ 5].

Typ spektroskopie	Obor energií			Typ molekulej energie	Získané informácie
	kmitočet [Hz]	vlnočet [ $\text{cm}^{-1}$ ]	energia $\Delta E$ [kJ/mol]		
Mikrovlnná spektroskopia	$10^9$ - $10^{11}$	0,03-3	$4 \cdot 10^{-4}$ - $4 \cdot 10^{-2}$	Rotácie ťažkých molekúl	Medzijadrové vzdialenosti, dipól momenty, jadrové interakcie
Spektroskopia v ďalekej IR oblasti	$10^{11}$ - $10^{13}$	3-300	$4 \cdot 10^{-2}$ -4	Rotácie ľahkých molekúl, vibrácie ťažkých molekúl	Medzijadrové vzdialenosti, silové konštanty väzieb
IR spektroskopia	$10^{13}$ - $10^{14}$	300-3000	4-40	Vibrácie ľahkých molekúl, vibrácie s rotáciami	Medzijadrové vzdialenosti, silové konštanty väzieb, rozloženie nábojov v molekulách
Ramanova spektroskopia	$10^{11}$ - $10^{14}$	3-3000	$4 \cdot 10^{-2}$ -40	Čisté rotácie alebo rotácie s vibráciami	Medzijadrové vzdialenosti, silové konštanty väzieb, rozloženie nábojov v molekulách
UV-VIS pektroskopia	$10^{14}$ - $10^{16}$	3000-300000	40-4000	Elektrónové prechody	Všetky hore uvedené + disociačné energie väzieb

## 1.1 FTIR spektroskopia

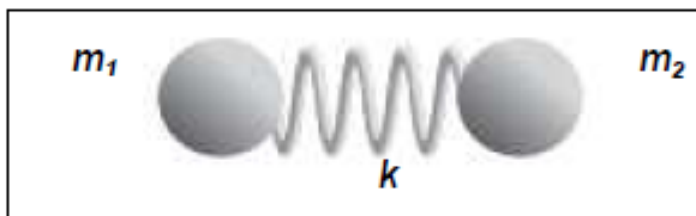
Infračervená spektroskopia je metóda skúmajúca interakciu elektromagnetického žiarenia z infračervenej oblasti s molekuly alebo časti molekuly. Využitie infračervenej spektroskopie má v súčasnosti stúpajúcu tendenciu z dôvodu dostupnosti prístrojov, ich vysokou kvalitou a nenáročnosťou na obsluhu. Infračervená spektroskopia sa používa na identifikáciu hlavných komponentov látky, charakteristiku štruktúry a chemického zloženia jednotlivých materiálov a aj na sledovanie povrchových reakcií prebiehajúcich na týchto materiáloch. Výhoda spočíva v jednoduchosti merania, ekonomickosti a rýchleho poskytnutia požadovaných údajov o danej meranej látke[ 5].

Infračervené žiarenie je neviditeľne elektromagnetické žiarenie. Z praktických dôvodov bol obor infračerveného žiarenia rozdelený na tri časti a to blízku infračervenú oblasť ( $\lambda = 0,78$  až  $3,0 \mu\text{m}$ ,  $\tilde{\nu} = 12\,820$  až  $3333 \text{ cm}^{-1}$ ), strednú infračervenú oblasť ( $\lambda = 3,0$  až  $30 \mu\text{m}$ ,  $\tilde{\nu} = 3333$  až  $333 \text{ cm}^{-1}$ ) a ďalekú infračervenú oblasť ( $\lambda = 30$  až  $1000 \mu\text{m}$ ,  $\tilde{\nu} = 333$  až  $10 \text{ cm}^{-1}$ ). Najvyužívanejšie je stredná infračervená oblasť, v ktorej leží najviac charakteristických prechodov.

S rozvojom výpočtovej techniky v 80. rokoch 20. storočia dochádza k praktickému rozšíreniu infračervených spektrometrov s Fourierovou transformáciou (FTIR). Jedná sa o prístroje pracujúce na princípe interferencie spektra, ktoré meria interferogram modulovaného zväzku žiarenia po priechode vzorkou. Takáto konštrukcia prístroja vyžaduje matematickú metódu Fourierovej transformácie pre získanie klasického spektrálneho záznamu. Oproti klasickým IR spektrometrom vykazujú FTIR spektrometre viaceré výhody. Pri meraní na detektor dopadá vždy celý zväzok žiarenia. Toto usporiadanie umožňuje aj experimenty s vysokými energetickými stratami, tj. meranie silne absorbujúcich vzorkou alebo pre analýzu pevných či kvapalných vzorkou v odrazenom svetle – reflektančná infračervená spektroskopia [ 2].

### 1.1.1 Vibračné stavy

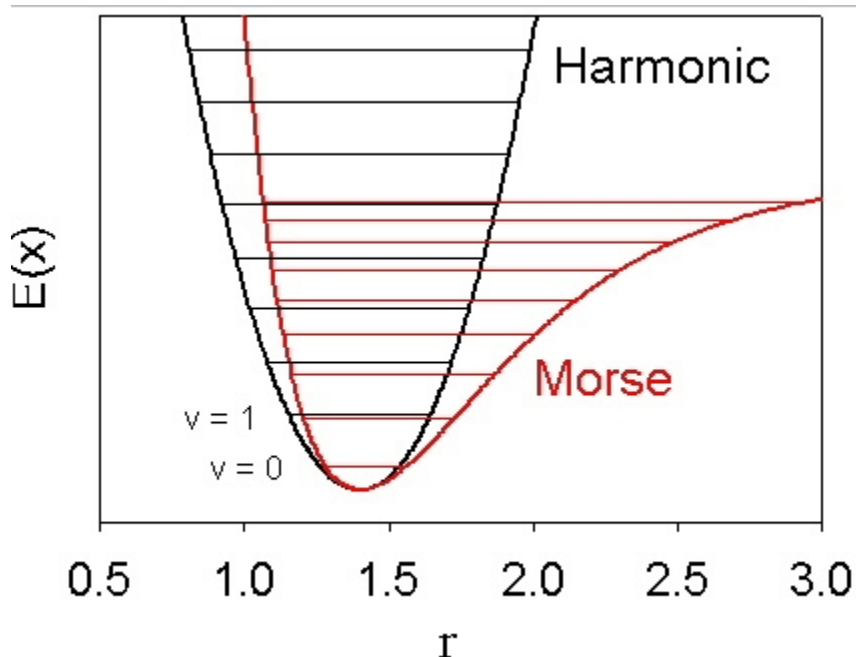
Vibračné stavy dvojatómovej molekuly si môžeme predstaviť na jednoduchom mechanickom modeli, kde sú dva hmotné body spojené pružinou ako na obrázku. (Obr. 1)



Obr. 1. Vibrácia dvojatómovej molekuly [ 7].



Ak sa pružina stiahne a vzápätí uvoľní, hmotné body  $m_1$  (atóm A) a  $m_2$  (atóm B) vibrujú, pričom vykonávajú harmonický pohyb. V priebehu vibrácie sa mení medzijadrová vzdialenosť ( $r$ ). Model sa správa ako harmonický oscilátor.



Obr. 2. Vibračné energetické hladiny dvojjátomovej molekuly u harmonického a anharmonického oscilátoru [ 18].

Z kvantovej mechaniky pre vibračnú energiu harmonického oscilátoru vyplýva:

$$E_{vib} = \left( v + \frac{1}{2} \right) hc\tilde{\nu}_0 \quad (1)$$

$$E_{vib} = \frac{1}{2} hc\tilde{\nu}_0 \quad \text{pre } v = 0 \quad (2)$$

$$E_{vib} = \frac{3}{2} hc\tilde{\nu}_0 \quad \text{pre } v = 1 \quad (2)$$

kde  $v$  je vibračné kvantové číslo, ktoré naberá hodnoty 0,1,2,3...,  $\tilde{\nu}_0$  je vlnovek,  $h$  je Planckova konštanta,  $c$  je rýchlosť svetla.

V prípade klasického oscilátora sa amplitúda aj energia postupne menia, na rozdiel od kvantovo-mechanického oscilátora, kde sú energetické hladiny popísané kvantovými číslami. V najnižšom možnom energetickom stave je každá častica klasického oscilátora v rovnovážnej polohe. Pri kvantovo-mechanickom oscilátore

nie je energia nulová ani pri najnižšej vibračnej hladine  $\nu = 0$ , ale má hodnotu  $\frac{1}{2} hc\tilde{\nu}_0$ . Takúto energiu má nulový bod vibrátora pri teplote absolútnej nuly, keď neexistuje žiadny iný translačný pohyb. Energetický rozdiel medzi hladinami  $\nu_0 \rightarrow \nu_1$  je:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = hc\tilde{\nu}_0 \quad (4)$$

tj. rozdiel energie medzi dvoma hladinami je ekvivalentný energií fotónu infračerveného žiarenia s vlnčotom  $\tilde{\nu}_0$ .

Pri iných prechodoch kde  $\Delta\nu = 1$  ako napríklad  $\nu_1 \rightarrow \nu_2$  je výsledok rovnaký. Takéto prechody vznikajú prevažne pri vyšších energetických stavoch a sú pravdepodobnejšie hlavne pri vyšších teplotách.

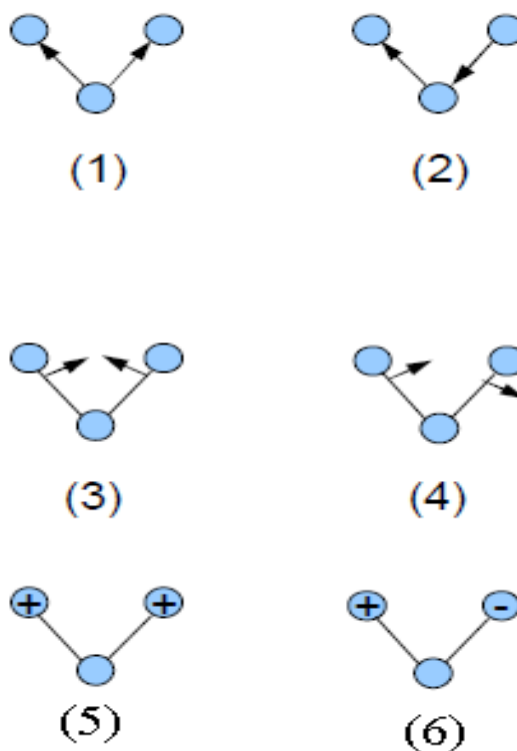
Prechody  $\nu_0 \rightarrow \nu_1$  sa volajú základné prechody a prejavujú sa základnými vibráciami v spektre. Prechody  $\nu_1 \rightarrow \nu_2$  atď. sa volajú vyššie prechody a prejavujú sa vyššími harmonickými vibráciami v spektre (overtónmi), ktoré sú dvoj-, troj- a viac násobkami základných vibrácií.

Keďže vibrácie reálnej molekuly sú anharmonické, pre energiu vibračnej hladiny platí vzťah:

$$E_{vib} = hc \left[ \tilde{\nu}_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right) - x\tilde{\nu}_0 \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right] \quad (5)$$

kde  $x$  je konštanta anharmonickosti.

Počet vibrácií väzieb je závislý na počte atómov ( $n$ ) v molekulách. U lineárnych molekúl je  $3n - 5$  vibrácií a pri nelineárnych molekulách je to  $3n - 6$  vibrácií. Z hodnoty silovej konštanty väzby v rôznych molekulách vyplýva relatívne konštantný vlnčot valenčnej vrstvy v rôznych skupinách. Zmeny v zoskupení molekuly spôsobujú len veľmi malé zmeny charakteristického vlnčotu danej skupiny molekuly [ 3].



Obr. 3. Rôzne vibračné stavy [ 18].

Vibračných stavov je hneď nie hneď niekoľko typov, vid' obrázok (Obr. 3.). Delia sa na:

- |                                 |                   |                  |
|---------------------------------|-------------------|------------------|
| valenčné – mení sa dĺžka väzby  | - symetrické (1)  |                  |
|                                 | - asymetrické (2) |                  |
| deformačné – mení sa uhol väzby | - rovinné         | - nožnicové (3)  |
|                                 |                   | - kyvadlové (4)  |
|                                 | - mimorovinné     | - vejárovité (5) |
|                                 |                   | - krútiace (6)   |

### 1.1.2 Rotačné stavy

Keď molekula, ktorá rotuje na určitej frekvencii, absorbuje fotón infračerveného žiarenia, začne rotovať na vyššej frekvencii a teda absorbované žiarenie spôsobí vznik rotačného pásu molekuly. U väčšiny molekúl sa tieto pásy nachádzajú prevažne pri dlhých vlnových dĺžkach ( $\lambda \geq 50 \mu\text{m}$ ). Rotačný stav sa ale mení aj pri kratších vlnových dĺžkach ale súčasne so menia aj vibračné stavy, tj. získané spektrum potom nie je prejavom len zmeny rotácie ale je výsledkom interakcie rotačného a vibračného pohybu. Rotačno-vibračné spektrum pozorujeme v oblasti 2 až 50  $\mu\text{m}$ .

Dvojatómová molekula, ktorá rotuje okolo osi b má rovnaký moment zotrvačnosti  $I_B$  ako častica o efektívnej hmotnosti  $\mu$ , ktorá sa pohybuje po kružnici s polomerom  $r$ .

$$I_B = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} r^2 = \mu r^2 \quad (6)$$

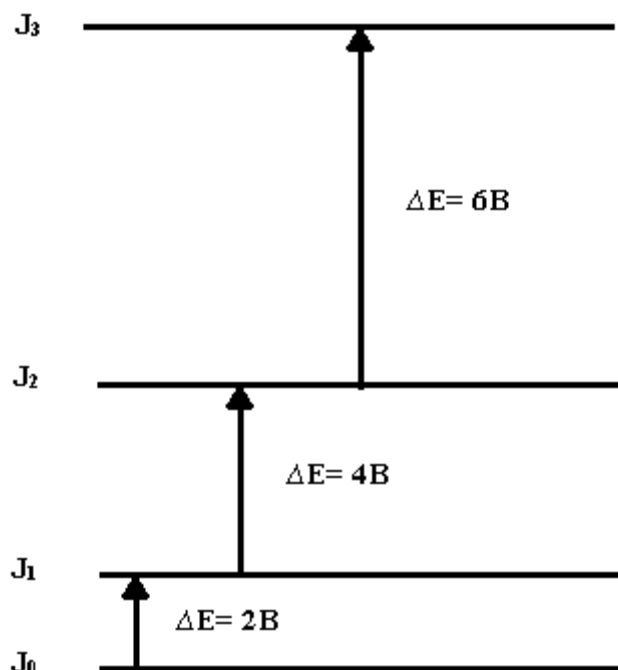
Rotačná energia je kvantovaná, takže rotačné kvantové čísla  $J$  môže nadobúdať hodnoty  $J=0,1,2,3,\dots$ . Rotačnú energiu dvojatómovej molekuly, resp. lineárnej viacatómovej molekuly popisuje Schrödingerova rovnica:

$$E_{rot} = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I_B} = BhcJ(J+1) \quad (7)$$

kde  $B$  je rotačná konštanta:

$$B = \left( \frac{h}{8\pi^2 I_B} \right) \quad (8)$$

Pre dovolené rotačné prechody platí výberové pravidlo  $\Delta J = \pm 1$ . Teda prechody  $J \rightarrow J+1$  sa prejavujú absorpciou infračerveného žiarenia s energiou odpovedajúcou zvýšeniu rotačnej energie molekuly. Zmeny rotačnej energie molekuly sú v porovnaní so zmenami vibračnej energie molekuly menšie a preto sú jednotlivé rotačné hladiny bližšie pri sebe ako vibračné hladiny.



Obr. 4. Rotačné energetické hladiny[ 7].

Pri absorpcii infračerveného žiarenia molekulou sa menia kvantové čísla  $\nu$  a  $J$ . Napr. keď sa zmení vibračné kvantové číslo z  $0 \rightarrow 1$ , tak  $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_0 = 1 - 0 = 1$ , t.j.  $\Delta\nu = \pm 1$ . Toto predstavuje základný absorpčný pás. Zmeny rotačného kvantového čísla, ktoré sú spojené so zmenami vibračných energií vo vibračno-rotačných sú:  $\Delta J = J_1 - J_0 = 0, \pm 1$ .

Energetické prechody, ktorých  $\Delta J = 0$  sa nazývajú Q-vetva. Prechody s  $\Delta J = +1$  tvoria R-vetvu a prechody s  $\Delta J = -1$  sú P-vetva[ 3].

### 1.1.3 Vibračno-rotačné stavy

Každá molekula zároveň mení svoj vibračný aj rotačný stav a tak pre vibračnú a rotačnú energiu platí :

$$E = E_{vib} + E_{rot} \quad (9)$$

$$E = h\nu \left( \nu_1 + \frac{1}{2} \right) + \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I_B} \quad (10)$$

pričom uvažujeme harmonický oscilátor a nepohyblivý rotor. Táto rovnica popisuje čiary vibračno-rotačných pásov pozorovaných na spektre. Pri prechode molekuly do vyššej energetickej hladiny je zmena energie rovná:

$$\Delta E = h\nu(\nu_1 - \nu_0) + \frac{h^2}{8\pi^2 I_B} [J_1(J_1 + 1) - J_0(J_0 + 1)] \quad (11)$$

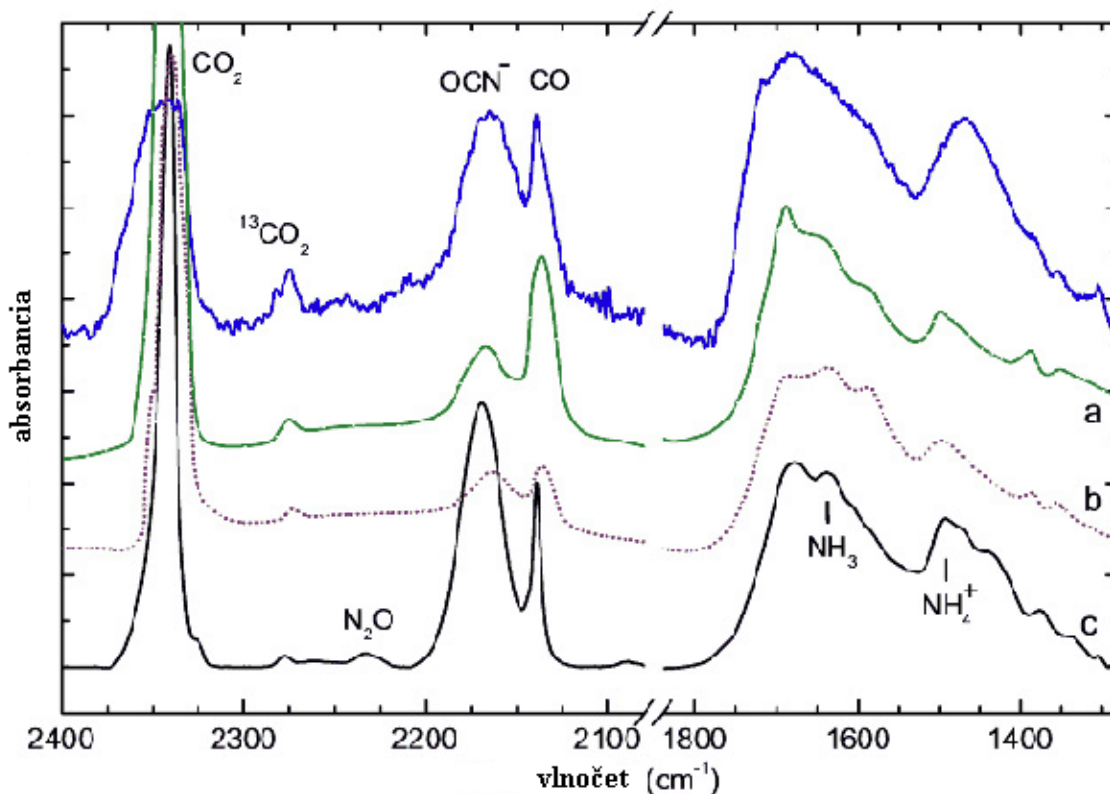
Pre výpočet vlnočtu odpovedajúcemu tejto zmene energie potom platí rovnica:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0(\nu_1 - \nu_0) + B[J_1(J_1 + 1) - J_0(J_0 + 1)] \quad (12)$$

## 1.1.4 Vázby a skupiny skúmané v infračervenej oblasti

Tab. 2. Vlnočty charakteristických vibrácií niektorých väzieb a skupín v infračervenej oblasti [ 2].

Skupina (väzba)	Typ zlúčeniny	Oblasť $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intenzita pásu
C-H	alkány(-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> -)	2965 až 2840	silná
	-CH <sub>3</sub>	1450	stredná
		1380	stredná
	-CH <sub>2</sub>	1465	stredná
	alkény(=CH <sub>2</sub> )	3095 až 3010	stredná
		1000 až 700	silná
	aldehydy	2850 až 2700	slabá
na benzénovom kruhu	900 až 650	silná	
C-C	alkány	1200 až 700	slabá
C=C	alkény	1680 až 1620	premenná
C≡C	alkíny	2260 až 2100	premenná
C=C	aromáty	1670 až 1450	stredná
C=O	ketóny	~1715	silná
	aldehydy	~1725	silná
	karboxylové kyseliny	~1710	silná
	estery	~1735	silná
	amidy	~1650	silná
C-OH	alkoholy	1150 až 1040	silná
O=C-O-	estery karb. kyseliny	1300 až 1100	silná
	étery	1150 až 1070	silná
-O-H	voľný alkohol	3650 až 3390	premenná
	viazaný alkohol	3400 až 3200	silná
N-N	amin a amid	3500 až 3200	stredná
	sekundárny amin a amid	3500	stredná
C-N	aminy	1350 až 1000	stredná



Obr. 5. Názorná ukážka infračerveného spektra neznámej látky.

### 1.1.5 Technika merania infračervených spektier

Najčastejšie sa meria absorpcia pre kvapaliny. Vzorky sa dajú merať buď priamo alebo po rozpustení. Samotnú látku je potrebné merať vo veľmi tenkej vrstve (okolo 0,01 mm) inak už je absorpcia príliš veľká. Takúto tenkú vrstvu (film) pripravíme na doštičke z chloridu sodného kvapnutím a priložením druhej doštičky. Tieto doštičky potom držia pohromade vďaka kapilárnym silám. Chlorid sodný sa používa pre svoje výhodnejšie optické vlastnosti v porovnaní so sklom. Je totiž priepustný pre infračervené žiarenie o vlnočte 4000 až 625 cm<sup>-1</sup>, na rozdiel od skla, ktoré je pre žiarenie väčších vlnových dĺžok prakticky nepriepustné. S chloridom sodným ale nastáva problém ak je prítomná voda, resp. vlhkosť. Preto sa používajú aj iné materiály ako napríklad chlorid strieborný a iné.

Pre roztokové merania sa používajú roztoky s koncentráciou v rozmedzí 0,05 až 10 hmotnostných %. Dôležitá je hlavne voľba rozpúšťadla, ktoré nemá absorbovať v danom obore a má byť podľa možnosti málo polárne. Nevýhodou je



možné čiastočne odstrániť použitím dvojlúčových interferometrov. Pri veľkých absorpciách však ani toto riešenie neprináša potrebný efekt, pretože svetelný tok dopadajúci na detektor je príliš malý. Rozpúšťadlá, tak ako u UV VIS spektroskopii, musia byť veľmi čisté. Pre skúmanie roztokov sa používajú s hrúbkou od 0,1 do 1 mm pri použití 0,1 až 1 ml vzorku. Ako materiál sa používa celá rada látok podľa požadovanej priepustnosti infračerveného žiarenia[ 2].

*Tab. 3. Materiál kyvety v závislosti na vlnočte[ 3].*

<b>Materiál kyvety</b>	<b>Oblasť použitia <math>\tilde{\nu}</math> [cm<sup>-1</sup>]</b>
NaCl	5000 až 625
KBr	5000 až 385
CaF <sub>2</sub>	8000 až 1110
BaF <sub>2</sub>	5000 až 770
LiF	8700 až 1425
AgCl	1000 až 400
AgBr	4000 až 285
SiO <sub>2</sub>	5000 až 2500
TlI/TlBr	5000 až 250
CsBr	5000 až 250
CsI	5000 až 200
ZnS	5000 až 835

### 1.1.6 Prístrojová technika

Infračervené spektrá sa získavajú na registračných, jedno alebo dvojlúčových infračervených spektrometroch. FTIR spektrometer sa skladá zo zdroja IR žiarenia, laserom kontrolovaného interferometru, vzorkovej optickej časti a detektoru žiarenia. Signál z detektoru sa spracúva počítačom[ 3].

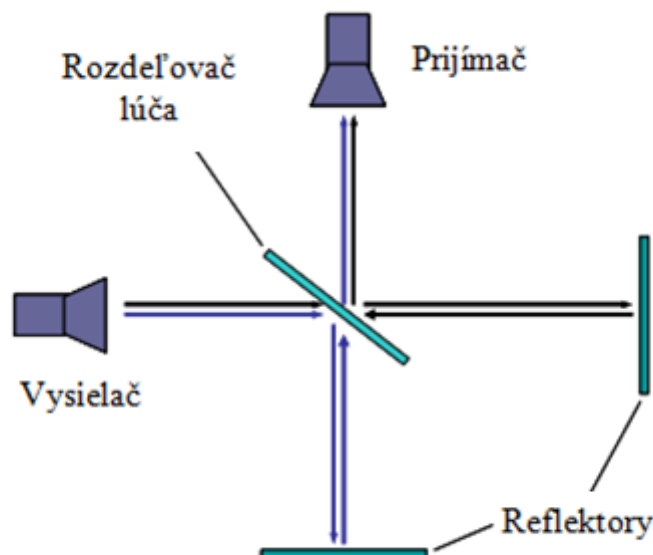
V súčasnosti prevažujú FTIR prístroje s He-Ne laserom kontrolovaným interferometrom. Najbežnejšie používaným je Michelsonov interferometer znázornený na obrázku (Obr. 6.). Michelsonov interferometer pracuje na princípe rozdelenia lúča zo vzorku na dva lúče, pričom pre jeden z lúčov zavedie premenlivý dráhový rozdiel  $p$ . Po opätovnej rekombinácii týchto lúčov medzi nimi vzniká fázový rozdiel a interferenciou sa zosilňujú alebo zoslabujú. Zaznamenaný signál osciluje podľa prechodu týchto dvoch zložiek striedavo vo fáze a mimo fázu a podľa vzájomného dráhového rozdielu. Ak je vlnovet žiarenia  $\tilde{\nu}$ , tak intenzita zaznamenaného signálu tohto žiarenia v intervale vlnovetov  $\tilde{\nu}$  a  $\tilde{\nu} + d\tilde{\nu}$ , ktorú označíme  $I(p, \tilde{\nu})d\tilde{\nu}$ , závisí od  $p$ :

$$I(p, \tilde{\nu})d\tilde{\nu} = I(\tilde{\nu})(1 + 2\pi\tilde{\nu}p)d\tilde{\nu} \quad (13)$$

Interferometer takto premieňa lúč monochromatického žiarenia s daným vlnovetom na lúč žiarenia s premenlivou intenzitou pri dopade na detektor. Skutočný lúč pozostáva z viacerých zložiek žiarenia s rozsahom vlnovetov v určitom intervale a celková intenzita lúča na detektore je súčtom príspevkov od všetkých zložiek, ktoré sú prítomné v lúči.

Hlavnou výhodou metódy Fourierovej transformácie je, že žiarenie všetkých vlnovetov emitovaných zdrojom je nepretržite monitorované. To je rozdiel oproti spektrometru s monochromátorom, ktorý vyradí väčšinu zdrojov emitovaného žiarenia. Z toho vyplýva, že spektrometre s Fourierovou transformáciou citlivejšie v porovnaní s konvenčnými spektrometrami [ 1].

Medzi najčastejšie zdroje žiarenia v infračervenej spektroskopii sú Nernstova tyčinka alebo Globar, ktoré sú vyhrievané na teplotu od 1000 až do 1800 °C. Nernstova tyčinka je vyrobená z oxidov zirkónu, tória a céru. Pri nízkej teplote sú prakticky nevodivé, a preto musia byť pred použitím vyhriate na danú teplotu. Maximum radiačnej energie takejto tyčinky sa nachádza pri vlnovete 7000  $\text{cm}^{-1}$ . Globar je taktiež tyčinka vyrobená z karbidu kremíka. Na rozdiel od Nernstovej tyčinky je vodivá aj pri nízkych teplotách a má maximum energie pri vlnovete 5500  $\text{cm}^{-1}$ . Pre oblasti blízkeho infračerveného žiarenia s vlnovetom do 10000  $\text{cm}^{-1}$  sa používa žiarovka s volfrámovým vláknom a pre ďaleké oblasti infračerveného žiarenia s vlnovetom do 20  $\text{cm}^{-1}$  je to ortuťová výbojka [ 3].



Obr. 6. Schéma Michelsonovho interferometru [ 7].

### 1.1.7 Transmisné techniky

Kvapalnú vzorku meriame v kvetkách s určitou hrúbkou prevažne vyrobené z KBr alebo NaCl. Ak je kvapalnú vzorku nerozpustnú v tradične používaných rozpúšťadlách priepustných pre infračervené žiarenie, používa sa veľmi tenká kapilárna vrstva medzi dvoma NaCl alebo KBr doštičkami.

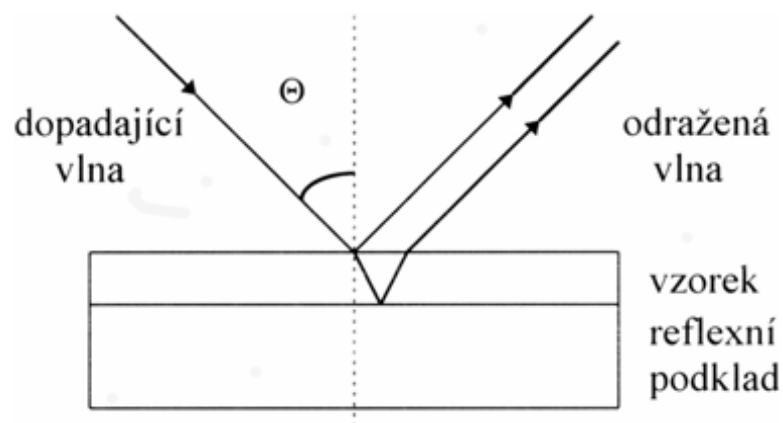
Pevné vzorky, ktoré sú rozpustné v bežne používaných rozpúšťadlách priepustných pre infračervené žiarenie, sa merajú v bežných kvetkách určených pre kvapalnú vzorku. Taktiež je možné pripraviť tenký film vzorku rozpustením a následným odparením rozpúšťadla. Toto sa využíva hlavne pri meraní látok rozpustných vo vode. Namiesto NaCl sa používa napríklad ZnSe, Si alebo AgCl. Pevné vzorky sa často rozomieľajú na jemný homogénny prášok vo vibračnom mlynčeku. Takýto prášok sa potom lisuje na tenké tablety, ktoré sa následne analyzujú.

Ďalšia varianta je tzv. Nujova technika, pri ktorej sa prášková vzorka homogenizuje s malým množstvom parafínového oleja a takto pripravené suspenzia je meraná v tenkej vrstve medzi dvoma NaCl alebo KBr doštičkami. Vzhľadom na fakt, že parafínový olej silne absorbuje v oblasti valenčných a deformačných vibrácií C-H väzieb, je meranie doplnené o meranie v oleji Fluorolube, ktorý je polymér -

(CF<sub>2</sub>-CFCl)-. Nevýhoda tejto techniky je v zložitom dosahovaní rovnakej hrúbky vrstvy, a teda táto metóda nie je vhodná pre kvantitatívnu analýzu[ 13].

### 1.1.8 Reflexné techniky

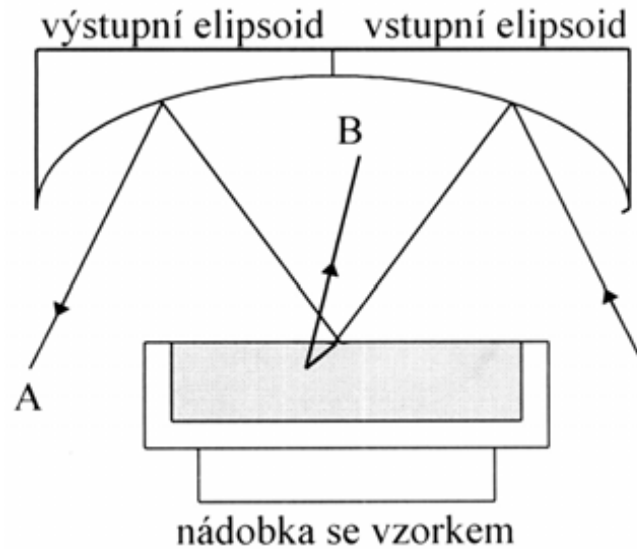
**Spekulárna reflexia (SR)** je technika, založená na meraní zmeny intenzity žiarenia odrazeného od lesklej plochy, na ktorej je umiestnená alebo nanosená vzorka (Obr. 7.). Spektrálna reflexia je tá časť odrazeného žiarenia, ktorá spĺňa Snellov zákon, tj. uhol odrazu sa rovná uhlu dopadu. Intenzita odrazeného lúča od povrchu je zvislá na uhlu dopadu žiarenia, a optických a absorpčných vlastnostiach vzorku a na povrchu analyzovaného materiálu. Obecne platí, že sa zo zvyšujúcim uhlom dopadu zvyšuje intenzita pásu. Reflexná absorpčná dráha lúča je dvojnásobná oproti transmisnej dráhe, ktorá je daná hrúbkou vzorky[ 7].



Obr. 7. Schéma odrazu na vzorke na reflexnej ploche[ 7].

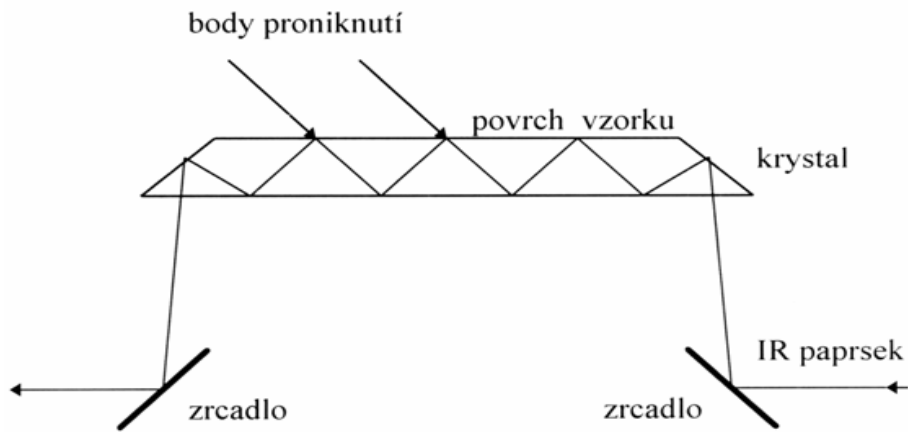
**Difúzna reflexia (DRIFTS)** je vhodná pre vzorky s nerovným a nepravidelným povrchom, alebo práškové látky. Oproti spekulárnej reflexii je meraná difúzne rozptýlená zložka žiarenia (Obr. 8.) DRIFTS technika sa používa v prípadoch, keď analyzovaná látka nie je rozpustná v bežných rozpúšťadlách a nie je možné pripraviť tenký film alebo práškovú vzorku. Technika je založená na adjustácii vzorku na papierový kotúčik obsahujúci na povrchu práškový karbid kremíku. Vzorka sa jednoducho nabruší na povrch a výsledná vrstva sa meria pomocou DRIFTS techniky. Spektrum SiC je možné následne digitálne odpočítať. Technika difúznej reflexie je založená na fokusácii infračerveného lúča na pevnú

vzorku a difúzne rozptýlené žiarenie je pomocou vhodného optického zariadenia prevedené na detektor[ 7].



Obr. 8 Spekulárna a difúzna zložka odrazeného žiarenia[ 7].

**Zoslabená úplná reflexia** (ATR) je výhodná pre vzorky silne absorbujúcu v oblasti infračerveného žiarenia (vodné roztoky, emulzie). Ide o metódu veľmi rýchlu a účinnú, ktorá vyžaduje len minimálnu prípravu vzorky. ATR analýza vzorkou v FTIR spektroskopií je rýchla, môže byť automatizovaná a vylučuje používanie toxických rozpúšťadiel. Technika je založená na princípe násobného úplného odrazu na fázovom rozhraní meranej vzorky a materiálu s vysokým indexom lomu (Obr. 9.). Kryštál je väčšinou polárny a má tvar lichobežníkového hranolu. Žiarenie je do kryštálu privedené optickou sústavou tak, aby uhol dopadu na fázové rozhranie odpovedal podmienke úplného odrazu. Meraná vzorka je v dokonalom kontakte s ATR kryštálom a žiarenie čiastočne preniká aj do analyzovaného vzorku. Ak meraná vzorka bude absorbovať žiarenie s určitou frekvenciou, toto bude v totálne odrazenom svetle zoslabené. Takto získané spektrum sa značne podobá spektru získanému v transmisnom meraní. Penetračná hĺbka do povrchu vzorky je rádovo len niekoľko mikrónov avšak násobným odrazom získavame pomerne kvalitné spektrum, ktoré je ekvivalentné transmisnému spektru meranému pri hrúbke desiatok mikrónov. Kryštály bývajú vyrobené zo ZnSe, AgCl, Si, Ge a iných. Štandardne sa používa lichobežníkový ZnSe kryštál v horizontálnom usporiadaní[ 13].



Obr. 9. Schéma ATR[ 7].

### 1.1.9 Kubelka-Munkova teória

Kubelka-Munkova teória sa spravidla používa pre reflexné metódy merania spektier veľmi slabo absorbujúcich vzoriek. Poskytuje vzťah medzi reflektanciou a koncentráciou vzorky. Koncentrácia absorbujúcej vzorky je determinovaná použitím Kubelka-Munkovho vzťahu:

$$F(R) = (1 - R), 2R = \frac{\varepsilon}{s} = \frac{Ac}{s} \quad (14)$$

kde  $R$  je reflektancia,  $\varepsilon$  je absorpčný koeficient,  $s$  je rozptylový koeficient  $A$  je absorbanca a  $c$  koncentrácia[ 21].

## 1.2 UV VIS spektroskopia

UV VIS spektroskopia sa používa na charakteristiku elektrónovej štruktúry a analytické stanovenie rôznych zlúčenín, anorganických aj organických. Spektroskopia v ultrafialovej (UV) a viditeľnej (VIS) oblasti sa zaoberá spektrami v oblasti elektromagnetického žiarenia o vlnovej dĺžke 200 až 780 nm. Ultrafialové žiarenie pod 200nm (vákuová oblasť) sa nevyužíva bežne z dôvodu technickej náročnosti takýchto meraní. Žiarenie v tejto oblasti je absorbované vzdušným kyslíkom a preto sa musí z meracieho prístroja odčerpávať. Pre spektroskopiu rôznych látok sú často významné aj elektrónové prechody zasahujúce až do blízkej infračervenej oblasti (nad 780 nm). Preto býva UV VIS spektroskopia často rozšírená aj do tejto oblasti [ 7].

Dôsledkom elektrónových prechodov je selektívna absorpcia elektromagnetického žiarenia. Zmeny energie látky, jej molekúl alebo časti molekúl odpovedajú energií absorbovaného žiarenia. Látky absorbujúce ultrafialové žiarenie sú zväčša bezfarebné. Ľudské oko citlivo reaguje na svetlo vo viditeľnej oblasti spektra. Látky absorbujúce žiarenie v oblasti viditeľného spektra sa preto javia ako farebné. Ľudské oko vníma žiarenie, ktoré nebolo látkou pohltené. Takže napríklad látka javiaca sa ako modrá absorbuje v rozsahu od 500 do 780 nm čo zodpovedá farbe zelenej, žltej, oranžovej a červenej. Látky, ktoré absorbujú v celom rozsahu viditeľného spektra, sú spravidla čierne. UV VIS spektroskopia slúži na presný popis absorpcie v UV VIS oblasti [ 9].

Tab. 4. Oblasti absorpcie určitých energií svetla (charakterizované vlnovou dĺžkou) a odpovedajúce zafarbenie zlúčeniny.

Oblasť absorpcie $\lambda$ (nm)	Farba absorbovaného žiarenia	Farba zlúčeniny (komplementárna farba)
400 – 435	fialová	žltozelená
435 – 480	modrá	žltá
480 – 490	zelenomodrá	oranžová
490 – 500	modrozelená	červená
500 – 560	zelená	purpurová
560 – 580	žltozelená	fialová
580 – 595	žltá	modrá
595 – 610	oranžová	zelenomodrá
610 – 750	červená	modrozelená

### 1.2.1 Teoretické základy

Absorpciou ultrafialového a viditeľného žiarenia dochádza v látke k elektrónovým prechodom. Zmena energie molekuly zo stavu základného ( $E_0$ ) do stavu excitovaného ( $E_1$ ) sa rovná energií absorbovaného fotónu. Podľa vzťahu je zmena energie molekuly priamo úmerná frekvencií ( $\nu$ ) a nepriamo úmerná vlnovej dĺžke ( $\lambda$ ):

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (15)$$

kde  $h=6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s (Planckova konštanta),  $c=3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup> (rýchlosť svetla vo vákuu). Tento vzťah je dôležitý z viacerých dôvodov. Prvý z nich je skutočnosť, že energia žiarenia je nepriamo úmerná vlnovej dĺžke. Druhou nemenej významnou skutočnosťou je, že zmena energie nie je spojitá funkcia, ale mení sa po kvantách, ktoré sú určené Planckovou konštantou  $h$ . Zmena energie zahŕňa nielen elektrónové prechody ale aj zmeny rotačných a vibračných stavov molekuly. Pre spektroskopiu v oblasti UV VIS sú energetické zmeny zo zmien rotačných a vibračných stavov



molekuly podstatne menšie ako zmeny v dôsledku elektrónových prechodov a často sú zanedbávané.

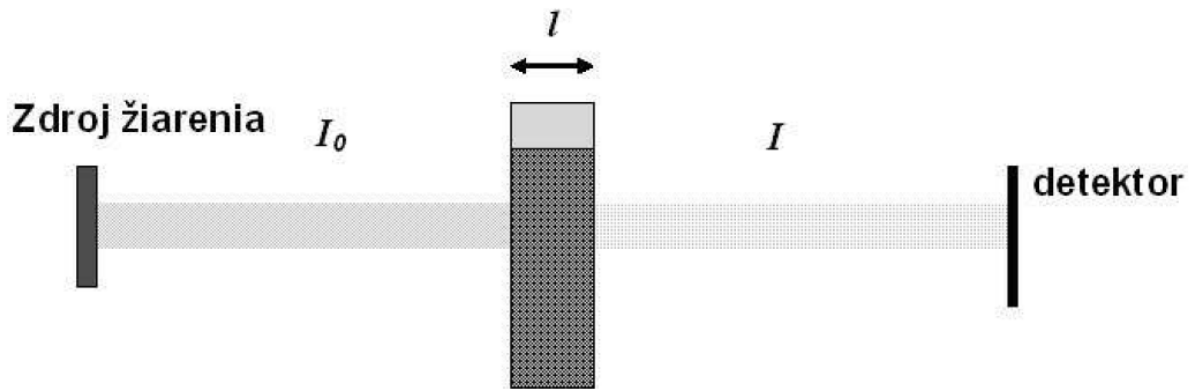
Ako odznelo vyššie, absorpcia elektromagnetického žiarenia sa riadi presnými pravidlami. Dochádza k selektívnej absorpcii žiarenia s určitou energiou na základe elektrónovej štruktúry skúmanej chemickej látky. Absorpčné spektrum sa znázorňuje ako dvojrozmerný graf, kde nezávislú premennú predstavuje energia alebo vlnová dĺžka absorbovaného svetla. Ako závislá premenná vystupuje absorbanca ( $A$ ). Pre absorbanciu platí vzťah:

$$A_k = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (16)$$

kde  $I_0$  je intenzita žiarenia (žiarivý tok) meraný pred interakciu svetla so vzorkou a  $I$  ako intenzita žiarenia po absorpcii svetla vzorkou. Podiel  $I/I_0$  je označovaný ako transmitancia. Transmitancia sa taktiež často používa ako závislá premenná namiesto absorbancie (transmisné spektrá). Používajú sa aj iné odvodené veličiny. Výhodou meraní absorpčných spektier je priama závislosť absorbancie na koncentracii skúmanej látky ( $c$ ). Túto závislosť popisuje Lambert-Beerov zákon, ktorý možno vyjadriť vzťahom:

$$A_k = \varepsilon_\lambda l c \quad (17)$$

kde  $\varepsilon_\lambda$  je takzvaný molárny absorpčný koeficient vyjadrujúci schopnosť látky absorbovať žiarenie určitej energie (vlnovej dĺžky). Parameter  $l$  označuje vzdialenosť, akú prejde lúč cez meranú látku. Spravidla sa zhoduje s vnútornou hrúbkou kvety so vzorkou. Koncentráciu meranej látky predstavuje  $c$ . Na obrázku (Obr. 10.) je zjednodušená schéma meranie absorpčných spektier [ 8].

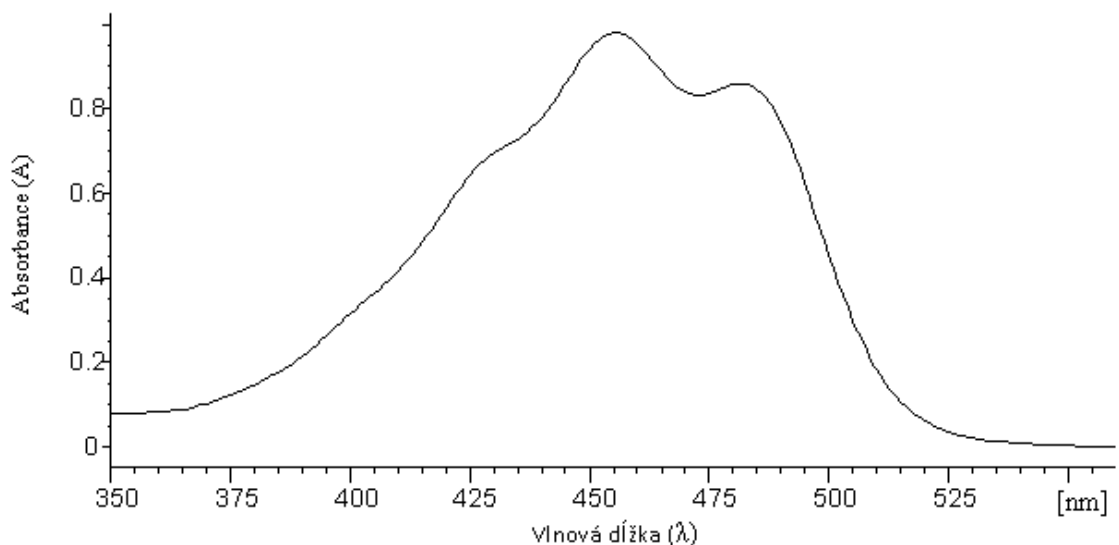


Obr. 10. Schéma spektroskopického merania [ 8].

### 1.2.2 Absorpčné spektrá

Meraním závislosti absorpcie na vlnovej dĺžke získavame absorpčné spektrum danej látky. Grafickým znázornením závislosti  $A_{\lambda} = f(\lambda)$  (absorbancia ako funkcia vlnovej dĺžky) je krivka zvaná absorpčné spektrum alebo absorpčný pás. Názorná ukážka absorpčného spektra je na obrázku (Obr. 11.). Výraz absorpčný pás pochádza zo staršej literatúry, kde boli absorpčné spektra v ultrafialovej a viditeľnej oblasti popisované pomocou spektrografu. Absorpčné maximum sa niekedy označuje ako pík alebo absorpčná línia a to hlavne pri veľmi úzkych absorpčných maximách[ 2].

Absorpčné spektrum  $\beta$ -karotenu v dichlormethanu;  $c = 4 \text{ mg/l}$

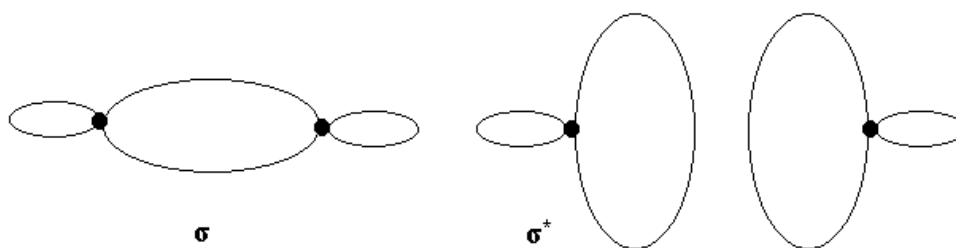


Obr. 11. Názorná ukážka absorpčného spektra [ 16].

### 1.2.3 Elektronové prechody

Fotóny ultrafialového žiarenia sú natoľko energeticky bohaté, že ich absorpciou sa molekula prevádza zo základného elektrónového stavu do excitovaného elektrónového stavu. Keďže ide o elektrónové stavy, hovoríme o elektrónových spektrách. Ultrafialové žiarenie odpovedá elektrónovým prechodom, ktoré vyžadujú energiu 300 až 1200 KJ . mol<sup>-1</sup>. Pre prechody s s energiou 170 až 300 KJ . mol<sup>-1</sup> stačí viditeľné žiarenie.

Znalosť typov elektrónových prechodov je užitočná pre interpretáciu elektrónového spektra. Typy prechodov tesne súvisia s väzbovými a antiväzbovými atómovými a molekulovými orbitálmi. Väzbový orbitál je taký, u ktorého je elektrónová hustota vyššia medzi atómovými jadrami oproti hustote v pôvodných orbitáloch. Ak dochádza k zmenšeniu hustoty, hovoríme o antiväzbových orbitáloch. Väzbové a antiväzbové orbitály sú znázornené na obrázku(Obr. 12.). Na tomto obrázku sú znázornené len molekulové orbitály pre  $\sigma$  elektróny, ktoré sa vyskytujú v jednoduchých väzbách. Antiväzbové orbitály sa označujú hviezdičkou, teda  $\sigma^*$ . Energetických prechodov sa môžu taktiež účastniť elektróny  $\pi$  a n. elektróny  $\pi$  sa nachádzajú v násobných väzbách, teda u nenasýtených a aromatických zlúčením. Elektróny n sú neväzbové, patria voľným elektrónovým párom.

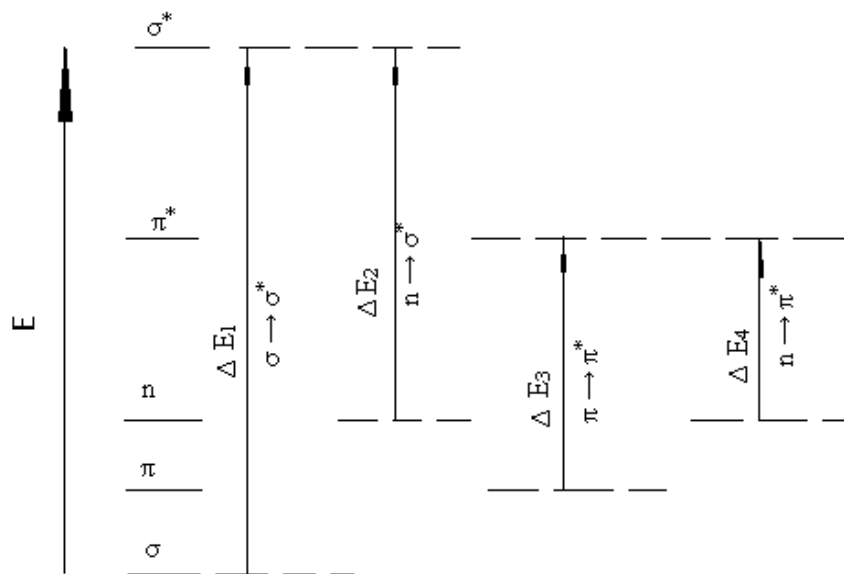


Obr. 12. Väzbové a antiväzbové orbitály  $\sigma$  a  $\sigma^*$  [ 7].

Energeticky najnáročnejšie sú prechody  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . Tieto excitácie sa dajú dosiahnuť len tak energeticky bohatým fotónom, ktorý prináleží krátkovlnnému ultrafialovému žiareniu (150-200nm). Takéto žiarenie patrí do vákuovej ultrafialovej oblasti, ktorá sa bežne nevyužíva. Preto prechody  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  nemajú praktický význam.

Najdôležitejšie sú prechody  $\pi \rightarrow \pi^*$ , ktoré sa vyskytujú u nenasýtených zlúčeninách. Pri prechodoch  $\pi \rightarrow \pi^*$  dochádza k absorpcii v oblasti blízkeho ultrafialového až viditeľného žiarenia.

Pri obsadzovaní hladín sa na jednu energetickú hladinu vojdú dva elektróny s rôznym spinom. Ak sú v molekule viac ako dva  $\pi$  elektróny, potom existuje viac energetických hladín. Čím viac je v molekule  $\pi$  elektrónov, tým sú si jednotlivé orbitály bližšie a energia prechodov sú menšie. Výsledkom je absorpcia vo viditeľnej oblasti spektra.



Obr. 13. Typy elektrónových prechodov[ 7].

Ak sú neviazované elektróny  $n$  excitované do antiväzbových molekulových orbitálov  $\pi^*$ , jedná sa o prechod typu  $n \rightarrow \pi^*$ . K takýmto prechodom dochádza pri látkach, ktoré majú voľné elektrónové páry a elektróny  $\pi$ , napríklad skupiny  $-\text{CO}$  alebo  $-\text{CS}$ .

Ako už bolo spomenuté, určitý typ energetického prechodu je charakterizovaný v absorpčnom spektre maximom pri určitej charakteristickej vlnovej dĺžke. Často sa miesto vlnovej dĺžky používa vlnoveť  $\tilde{\nu}$ , ako prevrátená hodnota vlnovej dĺžky.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (18)$$

Presnejšie je udávať schopnosť látky absorbovať pri určitej vlnovej dĺžke pomocou molárneho absorpčného koeficientu  $\varepsilon$ . Jeho hodnota závisí hlavne na dvoch faktoroch a to na pravdepodobnosti interakcie fotónu s molekulou a na polarite excitovaného stavu. Teda intenzita pásu je určitom, aj keď zložitom vzťahu k rozdeleniu nábojov v molekule, takže v ultrafialovej spektroskopii má väčší význam ako u iných typov spektroskopii.[ 2]

Poloha absorpčného pásu sa môže meniť v závislosti na zmene štruktúry molekuly (pridaním substituentu) alebo pôsobením vonkajších podmienok (vplyv rozpúšťadla). A tak napríklad posun absorpčného pásu smerom k vyšším vlnovým dĺžkam sa označuje ako červený alebo batochromný posun. Naopak posun absorpčného pásu k nižším vlnovým dĺžkam sa nazýva modrý alebo hypsochromný posun. Špecifické zmeny intenzity pásu charakterizujú pojmy hyperchromný efekt, tj. zvýšenie intenzity absorpcie a hypochromný efekt, tj. zníženie intenzity absorpcie.

Priradenie pásu jednotlivým skupinám prechodov sa robí nielen porovnávaním ich vlnových dĺžok ale aj pomocou intenzít. Ako výhodnú pomôcku dešifrovania spektra môžeme považovať vyhodnotenie vplyvu polarite rozpúšťadla. Pri prechode z nepolárneho na polárne rozpúšťadlo sa pri pásoch  $\pi \rightarrow \pi^*$  prechodov pozoruje batochromný posun (červený) a u pásov  $n \rightarrow \pi^*$  prechodov sa pozoruje hypsochromný posun (modrý) ale aj zníženie intenzity príslušného pásu (hypochromný efekt). U polárnych rozpúšťadiel sa môžu pásy  $\pi \rightarrow \pi^*$  a  $n \rightarrow \pi^*$  prechodov prekrývať[ 6].

#### 1.2.4 Meranie absorpčných spektier

Absorpcia v ultrafialovej aj viditeľnej oblasti sa najčastejšie miera v roztokoch. Tuhé alebo plynné látky sú skúmané dosť zriedkavo. Pri roztokoch je problém ako u ultrafialovej, tak i u iných spektroskopiách voľba vlastného rozpúšťadla. Skúmaná látka musí byť v rozpúšťadle dobre rozpustná ale rozpúšťadlo samo o sebe nemá absorbovať žiarenie. Bežne používané rozpúšťadlá ako etanol, cyklohexan, 1,4.dioxan alebo pre anorganické zlúčeniny voda, vyhovujú pre obe

podmienky. Čistota rozpúšťadla je taktiež veľmi dôležitý faktor. Čo sa týka množstva látky potrebnej k meraniu, ide poväčšine o jednotky miligramov[ 2].

Spektrofotometre pre ultrafialové a viditeľné žiarenie sa skladajú z nasledovných častí: zdroj žiarenia, monochromátor, kolimačné zariadenie, zariadenie pre vzorky a detektor žiarenia. Vzorky sú uložené v blízkosti detektoru žiarenia.

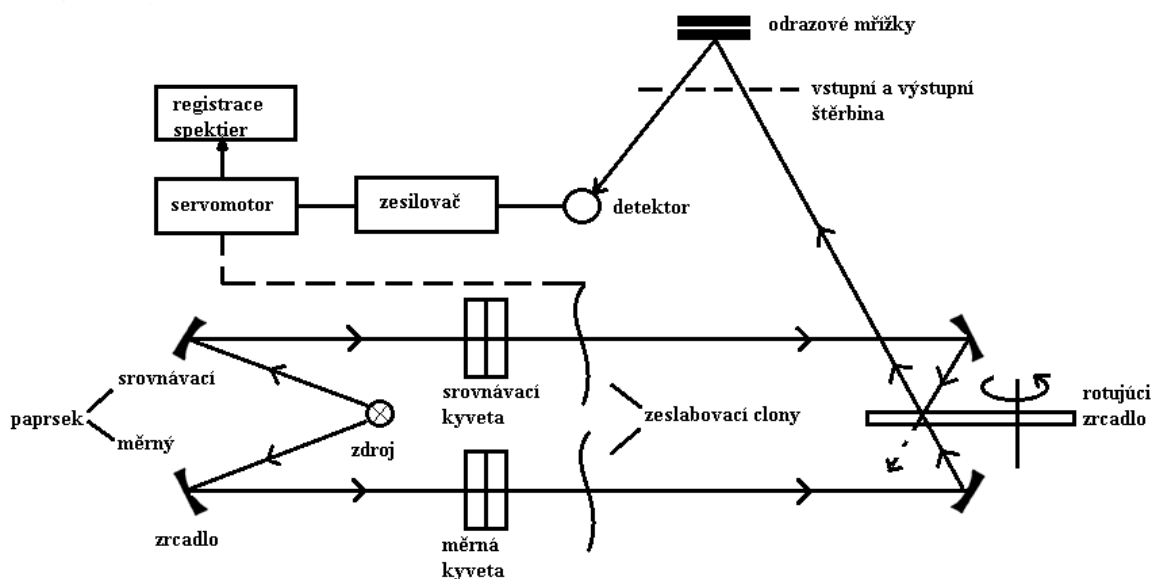
Bežné komerčné prístroje zahŕňajú oblasti ako ultrafialovú (200 až 400 nm) tak aj viditeľnú oblasť (400 až 800-1000 nm). Ako zdroje žiarenia v ultrafialovej oblasti sa využívajú vodíkové (deutériové) oblúkové lampy. Pre viditeľnú oblasť sa používajú volfrámové lampy. Na detekciu žiarenia sa v ultrafialovej oblasti využívajú fotonásobiče. Používa sa veľký počet prístrojov pre ultrafialovú a viditeľnú oblasť, napr. Specord UV VIS, CF-4, Optica Milano, Unicam, Cary a rôzne iné. V súčasnosti moderné spektrofotometre majú zabudovanú pamäť a dokážu priamo porovnávať merané vzorky s databázou.

Niektoré prístroje získavajú taktiež derivačné spektrá, čo predstavuje výhodu pri prekrývajúcich sa pásoch, s ktorými sa pri meraniach v ultrafialovej oblasti bežne stretávame. Taktiež je možné získavať diferenčné spektrá, čo sa využíva pri analýze a výskume bielkovín, liečiv a podobne.

Monochromátory a aj iné priestory spektrofotometrov pre ďalekú ultrafialovú oblasť sa udržiavajú v dusíkovej atmosfére (alebo vákuu), pretože v oblasti pod 200 nm nastáva absorpcia žiarenia vzdušným kyslíkom a vodnou parou.

Ako optický materiál v ultrafialovej oblasti sa používa kremenné sklo, z ktorého sú vyrobené šošovky, kyvety atď. Optické hranoly sú z  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaCl}$ .

Kyvety pre blízku ultrafialovú oblasť sú hrubé od 0,1 do 10 cm, najčastejšie 1 cm. V ultrafialovej oblasti sú zhotovené taktiež z kremenného skla. Pre viditeľnú oblasť sa používajú kyvety vyrobené zo skla. V ďalekej ultrafialovej oblasti sú kyvety veľmi úzke, aj menej ako 0,01 cm z dôvodu čo najnižšej absorpcie žiarenia rozpúšťadlom[ 3].



Obr. 14. Schéma dvojlúčového spektrofotometra[ 7].

### 1.2.5 Typy molekul a skupin absorbujících UV VIS oblasti

Príčinou absorpcie v UV VIS je excitácia niektorých izolovaných skupín alebo konjugovaných systémov, ktoré obsahujú  $\pi$  a  $n$  elektróny. Jednoduchá funkčná skupina, ktorá absorbuje pri charakteristickej hodnote vlnovej dĺžky (vlnočtu) a majúca charakteristický molárny absorpčný koeficient  $\epsilon$  sa nazýva jednoduchý chromofor.

Ešte dôležitejšie ako jednoduché chromofory sú konjugované chromofory. Spektrum potom nie je súčtom spektier jednotlivých chromoforov ale vzniká nový veľký chromofor s novými spektrálnymi vlastnosťami. Pri konjugovaných zlúčeninách sa zmeny v počte dvojitých väzieb veľmi citlivo odráža v spektre. Pre zlúčeniny obsahujúce viac dvojitých väzieb bolo dovedené empirické pravidlo na základe modelových zlúčenín, podľa ktorého sa maximum absorpcie posúva k väčším vlnovým dĺžkam z oblasti ultrafialovej do oblasti viditeľnej[ 2].

Tab. 5. Chromofory v ultrafialovej oblasti [ 2].

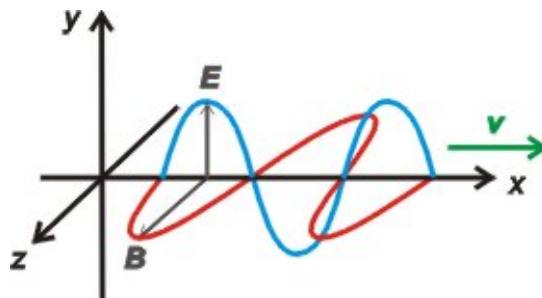
Skupina		$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon_{\lambda}$ [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
Vzorec	Názov		
-C≡C-	acetylenová	175	5000
>C=C=C	allelová	185	10000
-C≡N	kyano-	340	100
-NO <sub>2</sub>	nitro-	210	15000
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	fenyl-	208	3000
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	fenyl-	265	150
>C=O	karbonyl-	280	20
-COOH	karboxyl-	205	50
-S-S-	disulfid-	215	400
-I	jod	260	400



## 2 POLARIZÁCIA

### 2.1 Elektromagnetické vlnenie

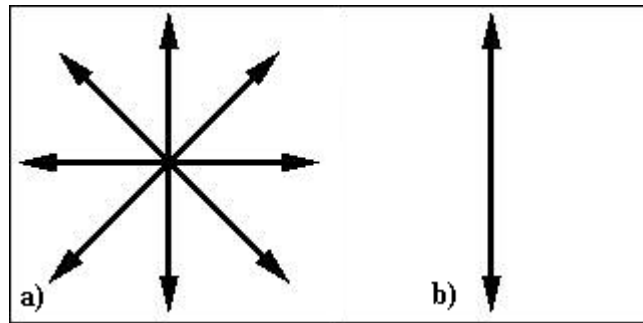
Ako IČ tak aj UV žiarenie sa svojou povahou zaraďujú medzi elektromagnetické vlnenie, a ako také má dve zložky: elektrickú zložku, ktorú predstavuje vektor intenzity poľa  $E$ , a zložku magnetickú, ktorú tvorí vektor magnetickej indukcie  $B$ . Tieto dve zložky sú navzájom kolmé a obe sú kolmé na smer šírenia žiarenia. Ide teda o priečne elektromagnetické vlnenie. Na nasledujúcom obrázku (Obr. 15) sa svetlo šíri v kladnom smere osi  $x$ , vektor intenzity elektrického poľa sa premieta do osi  $y$  a vektor magnetickej indukcie do osi  $z$ . Navyše platí, že pri postupnej vlne sú oba tieto vektory vo fáze, tj. obe veličiny dosahujú svojich maximálnych hodnôt v rovnakom momente [33].



Obr. 15. Elektromagnetická vlna [33].

Obecne platí, že vektor intenzity elektrického poľa môže kmitať v ľubovoľnej kmitovej rovine, takže s kladným smerom osy  $y$  môže zvierat' ľubovoľný uhol od  $0^\circ$  do  $360^\circ$ . Takéto žiarenie sa označuje ako nepolarizované.

V prípade polarizovaného svetla tento vektor kmitá len v jednej určenej kmitovej rovine.



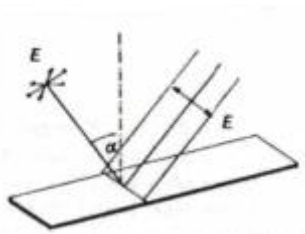
Obr. 16. Nepolarizované (a) a polarizované (b) světlo [22].

Polarizované světlo sa dá získať viacerými spôsobmi, napríklad:

- odrazom svetla
- lomom svetla
- dvojlomom
- pomocou tzv. polaroidov

### 2.1.1 Polarizácia odrazom svetla

Predpokladajme, že na rovinné rozhranie dopadá nepolarizované svetlo pod uhlom dopadu  $\alpha$ . Vieme, že sa na tomto rozhraní svetlo odrazí pod rovnakým uhlom  $\alpha$  a za určitých okolností sa môže taktiež lámať do druhého prostredia. Odrazený lúč bude čiastočne lineárne polarizovaný a jeho vektor intenzity elektrického poľa bude kmitať v rovine kolmej na rovinu dopadu. Stupeň polarizácie závisí na uhle dopadu.



Obr. 17. Polarizácia odrazom [32].

Za určitých okolností môže pri odraze nastať úplná lineárna polarizácia. Lúč musí dopadať pod takzvaným Brewsterovým uhlom  $\alpha_B$ , a jeho veľkosť závisí na in-

dexe lomu prostredia, na ktorom k odrazu dochádza, a taktiež na vlnovej dĺžke dopadajúceho lúča[ 33].

### 2.1.2 Polarizácia lomom svetla

Ak sa pri dopade lúča na rozhranie dvoch prostredí lúč láme a šíri do druhého prostredia, dochádza k čiastočnej polarizácii, pričom vektor intenzity elektrického poľa kmitá v rovine dopadu. Pri polarizácii lomom ale nikdy nedochádza k úplnej polarizácii.

### 2.1.3 Polarizácia dvojlomom

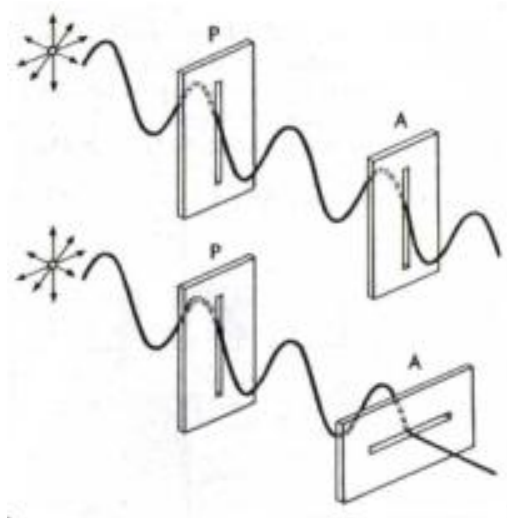
V tzv. anizotropných látkach (hlavne v anizotropných kryštáľoch – islandský vápenec, kremeň a ďalšie látky kryštalizujúce v sústave štvorcovej, kosoštvorcovej, jednoklonné, trojklonné) závisí rýchlosť svetla na smeru šírenia svetla. Keď na takúto látku dopadá nepolarizované svetlo, rozdelí sa pri priechode na dva lúče – riadny a mimoriadny. Hovoríme o dvojlome. Oba lúče sú úplne lineárne polarizované a ich intenzity elektrického poľa kmitajú v navzájom kolmých rovinách. Na nasledujúcom obrázku je vidieť kryštál islandského vápenca. Pod kryštálom sa tabuľka zdá zdvojnásobná, čo je dôkazom dvojlomu. Dvojlom môže nastať aj u niektorých amorfných látok (sklo, plexisklo, polyméry), ktoré boli podrobené mechanickému namáhaniu (tlak alebo ťah)[ 33].



Obr. 18. Názorná ukážka dvojlomu[ 33].

### 2.1.4 Polarizácia polaroidom

Polariod (alebo polarizačný filter) je špeciálne vyrobený filter pre získavanie polarizovaného svetla. Tvoria ho dve vrstvy väčšinou priehľadného plastu, medzi ktorými sa nachádza látka s relatívne dlhými molekulami, ktoré sú pri výrobe špeciálne orientované tak, aby ich pozdĺžne osi boli rovnobežné. Ak polaroidom prechádza nepolarizované svetlo, je intenzita elektrického poľa elektrického poľa v jednom smere pohltaná a v smere kolmom čiastočne prepustená. Polarizované svetlo je jednoducho odhaliteľné analyzátorom (čo je ďalší polaroid). Ak sa pri natáčaní analyzátoru mení intenzita prechádzajúceho žiarenia, prechádzajúce žiarenie je lineárne polarizovaná[ 33].



Obr. 19. Model polarizátoru a analyzátoru[ 32].

### 3 ROZKLAD SPEKTIER

#### 3.1 Dekonvoluce a technika konečných štvorcov

Rozkladom spektra, takzvanou dekonvoluci, sa označuje proces rozkladu komplexného spektra na jednotlivé komponenty technikou konečných štvorcov. Takáto technika umožňuje rozklad rôznych druhov spektier a ich úpravu na základe mnohých parametrov, napríklad frekvencie, intenzity atď.

Pred samotným rozkladom spektra na jednotlivé príspevky je potrebné uskutočniť takzvanú „base line correction“, to znamená upraviť spektrum tak, aby jednotlivé píky mali jednotnú nulovú hodnotu, a aby následne rozložené spektrum čo najbližšie odpovedalo pôvodnej krivke nameraného spektra.

Taktiež je potrebné pred výpočtom určiť, či ide o Gaussove alebo Lorentzove pásy alebo ich kombináciu, tak aby výsledné spektrum čo najbližšie odpovedalo nameranému. Píky podľa Lorentza majú úzky tvar s ostrým maximom, podľa Gaussa sú naopak širšie nie s tak výrazným maximom[ 23].

Spektrá boli spracovávané v programe SigmaPlot Version 8, SPSS, Inc., USA.

##### 3.1.1 Technika konečných štvorcov

Technika konečných štvorcov predstavuje štandardný prístup aproximácie daných systémov, súbor rovníc, v ktorých je menej neznámych ako samotný počet rovníc. „Konečné štvorce“ znamenajú, že výsledné riešenie minimalizuje množstvo chybných štvorcov vytvorených výpočtom jednotlivých rovníc.

Najvýznamnejšiu aplikáciu táto technika nachádza pri fitovaní dát. Najlepšie priblíženie v zmysle konečných štvorcov minimalizuje množstvo reziduálnych štvorcov, tj. rozdiel medzi pozorovanou hodnotou a fitovanou hodnotou vychádzajúcou z výpočtu.

Metoda konečných štvorcov sa delí na dve kategórie: lineárnu a nelineárnu, v závislosti na tom, či sú rozdiely medzi všetkými neznámymi lineárne alebo nie. Lineárna metóda konečných štvorcov vychádza z analýzy štatistickej regresie, má jednoznačný výsledok a k výsledkom sa dostávame pomocou konečného počtu štan-

dardných operácií. Naopak nelineárna metóda konečných štvorcov nemá jednoznačný výsledok a je výsledkom aproximácií jednotlivých lineárny príspevkov, avšak metódy výpočtu sú veľmi podobné pre oba prípady[ 24].

### 3.1.2 Využitie

Dekonvoluce spektra na jednotlivé príspevky sa využíva pri analýze rôznych druhov spektier v rôznych oblastiach vedy a techniky. Namerané spektrum je prepočítané pomocou súboru rovníc tak, aby sa čo najbližšie podobalo pôvodnému. Svoje uplatnenie dekonvoluce nachádza pri analýze rôznych optických spektier, napr. FTIR, UV-VIS, Ramanových atď., ale aj pre akustické a iné spektrá.

Rozklad spektra na jednotlivé príspevky bol v tejto práci využitý pri fitovaní vybranej oblasti spektra meraných vzoriek s účelom ich vzájomného porovnania a následnej analýzy.

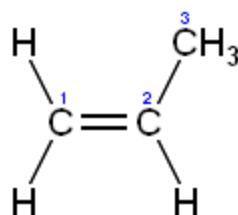
## 4 POLYPROPYLEN

Polypropylén alebo polypropén (skratka PP alebo POP) je termoplastický polymér patriaci do skupiny polyolefínov, ktorý sa používa v mnohých odvetviach vrátane potravinárstva, textilného priemyslu a laboratórneho vybavenia. Predáva sa pod rôznymi obchodnými názvami, napríklad *Tipplen*, *Tatren* atď.

Polypropylén vyniká veľmi dobrou chemickou a mechanickou odolnosťou. Má pridelené medzinárodné identifikačné číslo pre plasty 5 [ 25].

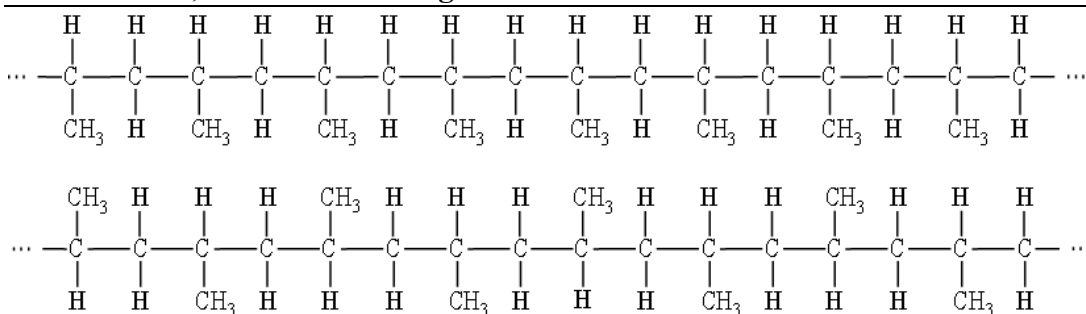
### 4.1 Štruktúra

Polypropylén patrí medzi najrozšírenejšie polyolefíny. Jeho monomér propylén má vzorec  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$  a jeho štruktúra je znázornená na obrázku.



Obr. 20. Molekula propylénu [ 26]

Popylpropylén môže po polymeračnej reakcii nabrať niekoľko konformácií a to izotaktickú, syndiotaktickú, stereoblokovú a ataktickú. Z hľadiska mechanických vlastností je najvýhodnejšia izotaktická konformácia, ktorá je stočená do závitnice a je zároveň najčastejšia. Ataktická (štatistická) konformácia je nežiaduca, pretože je amorfná a jej mechanické vlastnosti sú výrazne horšie. Izotaktická a syndiotaktická konformácia je znázornená na nasledujúcom obrázku [ 28].



Obr. 21. Izotaktická a syndiotaktická konformácia polypropylénu [ 27]

## 4.2 Príprava a vlastnosti

Vopred upravený monomér na požadovanú kvalitu a čistotu vstupuje do polymeračnej reakcie za prítomnosti rôznych katalyzátorov. Ide prevažne o zrážaciu reakciu v roztoku hexanu pri teplote od 50-70 °C a zvýšenom tlaku na 0,7 až 1 MPa. Molekulová hmotnosť sa dá regulovať množstvom ostávajúceho vodíku H<sub>2</sub> v monemére.

Vzniknutá zmes obsahuje prevažne izotaktický ale aj stereoblokový a ataktický PP vo forme suspenzie, ktorá sa následne rozdelí na plynnú časť monoméru a tekutú časť prevažne izotaktického polyméru znečistenú ataktickým podielom. Ten sa po odfiltrovaní polyméru ďalej vypiera hexanom. Zbytky katalyzátoru sa deaktivujú metanolom, ďalej kyselinou chlorovodíkovou HCl a nakoniec sa neutralizuje pomocou NaOH. Takto pripravený polymér sa odstredí, suší a následne mieša s prísadami (antioxidanty, stabilizátory atď.).

Vlastnosti hotového polypropylénu závisia na príprave, stupni kryštalinity a prísadách. Molekulová hmotnosť  $M_w$  býva obvykle v rozmedzí 50000 až 100000, stupeň kryštalinity 55-60% (pri použití kvalitnejších katalyzátorov až 99%), teplota tavenia  $T_m$  je približne 170 °C, hustota v rozmedzí 0,85-0,912 (závisí na konformácii), modul pružnosti E od 1100 do 1500 MPa a teplota skelného prechodu -25°C [ 28.



### 4.3 Využitie

Z polypropylénu sa vyrábajú rôzne výrobky pre celú radu priemyselných odvetví a oblasti spotrebného tovaru. Vďaka svojim vlastnostiam, či už ide o tepelnú odolnosť, mechanickú odolnosť, odolnosť voči rozpúšťadlám, ktoré sa dajú ešte upraviť prídavkom rôznych aditív, jednoduchej úprave či priaznivým ekonomickým aspektom patrí medzi najpoužívanejšie polyméry vôbec. Z polypropylénu sa vyrába široké spektrum výrobkov, napríklad trubky, fólie, dosky, predmety domácej spotreby, orientované pásy, vlákna, obalové materiály ale taktiež sa využíva na výrobu rôznych kompozitných materiálov.

## **II. PRAKTICKÁ ČASŤ**

## 5 MATERIÁLY, ZARIADENIA A METÓDY

### 5.1 Skúmané vzorky

#### 5.1.1 Polypropylénové filmy

Vzorky študovaných materiálov na báze PP boli pripravené v laboratóriu Ústavu makromolekulárnej chémie AV ČR v Brne. Vzorky boli dodané do nášho laboratória vo forme orientovaných pásov s popisom typu vzorku z rúk Ing. M. Hřibové, Ph.D. a prof. Ing. F. Rybníkáře, DrSc. z Ústavu výrobného inžinierstva FT UTB v Zlíne. Vzorky boli skladované pri izbovej teplote 23 °C a relatívnej vlhkosti 60 %. V tabuľke uvedenej nižšie je uvedené označenie a popis jednotlivých vzoriek materiálu.

*Tab. 6. Označenie a popis študovaných materiálov na báze orientovaného polypropylénu.*

Označenie	Popis vzorku
TB2-10	Homopolymér polypropylén o hrúbke primárnej fólie 200 $\mu\text{m}$ . Fólie po prvom dĺžení, pomer dĺženia $\lambda=5$ . Vzorky boli fixované v ráme a temperované pri teplotách: 23, 120, 140, 150, 160 a 172 °C.
TB(4)-5/10	Homopolymér polypropylén o hrúbke primárnej fólie 400 $\mu\text{m}$ . Fólie po prvom dĺžení, pomer dĺženia $\lambda=5$ . Vzorky boli fixované v ráme a temperované pri teplotách: 23, 120, 140, 150, 160 a 170 °C.
TB(4)-8/10	Homopolymér polypropylén o hrúbke primárnej fólie 400 $\mu\text{m}$ . Fólie po druhom dĺžení, pomer dĺženia $\lambda=8$ . Vzorky boli fixované v ráme a temperované pri teplotách: 23, 120, 140, 150, 160 a 170 °C.

## 5.2 Prístroje, princípy, špecifikácie meraní

### 5.2.1 Infračervená spektroskopia

Analýza vzoriek polymérnych filmov bola vykonaná v transmisnom režime na prístroji FTIR- 8601PC od spoločnosti SHIMADZU, SHIMADZU EUROPA GmbH, Nemecko. Prístroj bol kalibrovaný na okolité prostredie oproti polystyrénu (kalibračná fólia). Analýza bola uskutočnená v rozsahu vlnočtov ( $4000 \div 700$ )  $\text{cm}^{-1}$  s krokom po  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Spektrá boli numericky spracovávané v programe SigmaPlot Version 8, SPSS, Inc., USA.



Obr. 22. Spektrometer FTIR – 8601 PC od spoločnosti Shimadzu

### 5.2.2 UV-VIS spektroskopia

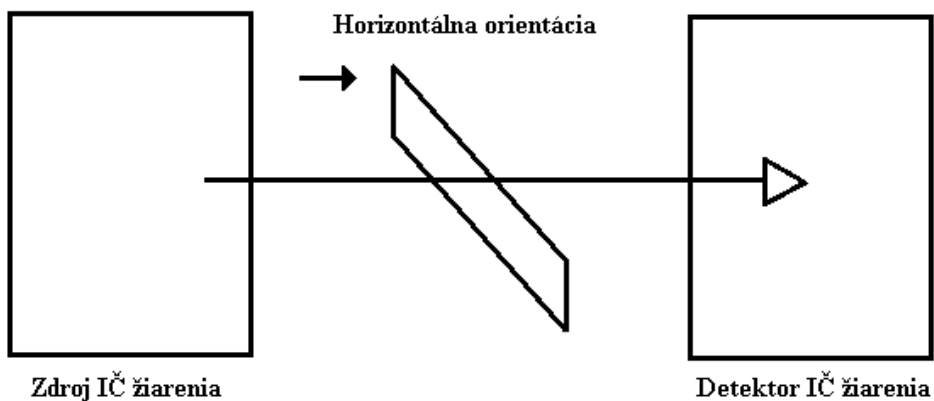
UV-VIS analýza vzoriek polymérnych filmov bola vykonaná na prístroji Spectronic Helios  $\alpha$  od firmy ThermoScientific. Analýza bola uskutočnená v rozsahu vlnových dĺžok  $190 \div 600$  nm s krokom po 2 nm. Spektrá boli numericky spracované v programe SigmaPlot Version 8, SPSS, Inc., USA.



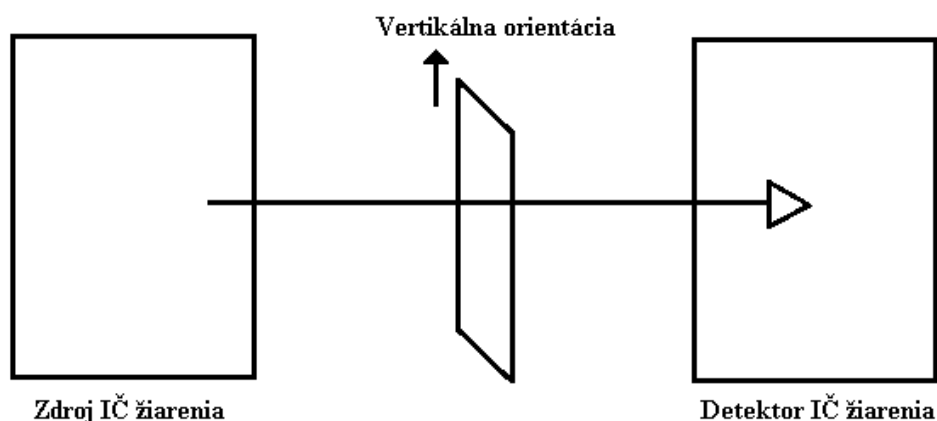
Obr. 23. Spektrometer Spectronic Helios  $\alpha$  od firmy ThermoScientific [ 29]

### 5.2.3 Usporiadanie merania

Pre vlastné prevedenie meraní boli zvolené dve orientácie umiestnenia meranej vzorky v prístroji a to vertikálne a horizontálne. Pre korektné porozumenie je usporiadanie znázornené na nasledujúcej schéme Obr. 24 a Obr. 25.



Obr. 24. Horizontálne usporiadanie vzorky v spektrometri



Obr. 25. Vertikálne usporiadanie vzorky v spektrometri

### 5.3 Vyhodnotenie výsledkov IČ spektroskopie

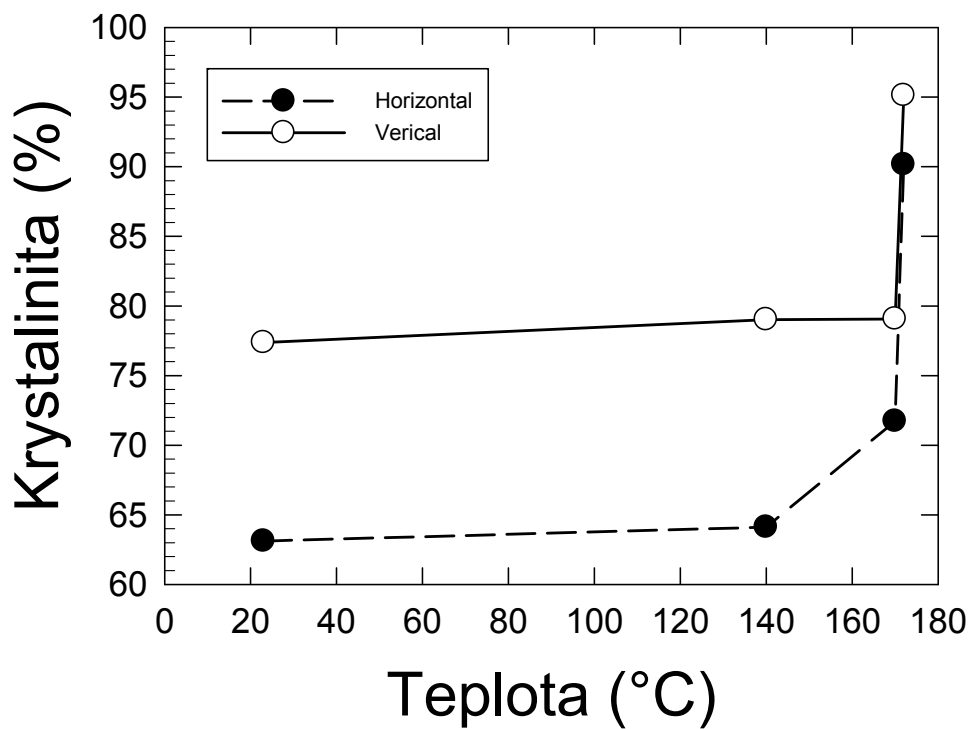
Detailná znalosť vplyvu riadenej zmeny štruktúry na mechanické vlastnosti syntetických vlákien (napr. na bázy PP) je v dnešnej dobe ekonomicky náročných požiadaviek veľmi významným faktorom umožňujúcim pri stávajúcom technologickom postupe vylepšiť výsledné materiálové vlastnosti konečného produktu, napr. vlákna. V našom prípade sa jedná jednak o možnosť regulácie rýchlosti vytláčovania v širokom rozsahu rýchlostí (napr. 500 až 7000 m/min), pracovnej teploty a konečného žihania/dĺženia. Je totiž dobre známa skutočnosť, že schopnosť zvlákňovania a spriadania závisí najmä na molárnej hmotnosti ( $M_w$ ) a distribúcii molárných hmotností, tzn. polydisperzite. Ďalšími parametrami sú izotakticita, obsah komonoméru ethylénu a prítomnosť zárodočných nukleačných prísad. Ako už bolo povedané na začiatku, veľký vplyv na konečné úžitkové vlastnosti PP vlákien má tzv. annealing (žihanie), tzn. úprava vplyvom teploty a prípadného mechanického staticky, alebo dynamicky predpätého stavu. Na nasledujúcich obrázkoch sú uvedené namerané IČ spektrá orientovaných vzoriek v horizontálnom a vo vertikálnom smere (viz. Obr. 27, Obr. 28, Obr. 29).

Tab. 7. Vypočítaný stupeň kryštalinity študovaných vzoriek izotermicky orientovaného PP vzorku TB5/10.

Teplota (°C)	Stupeň kryštalinity $A_{998}/A_{973}$ (%)	
	Horizontálna orientácia	Vertikálna orientácia
23	63,11	77,37
140	64,12	79,02
170	71,73	79,06
172	90,15*	95,12*

Pozn.: Údaje pre vzorku PP TB2/10.

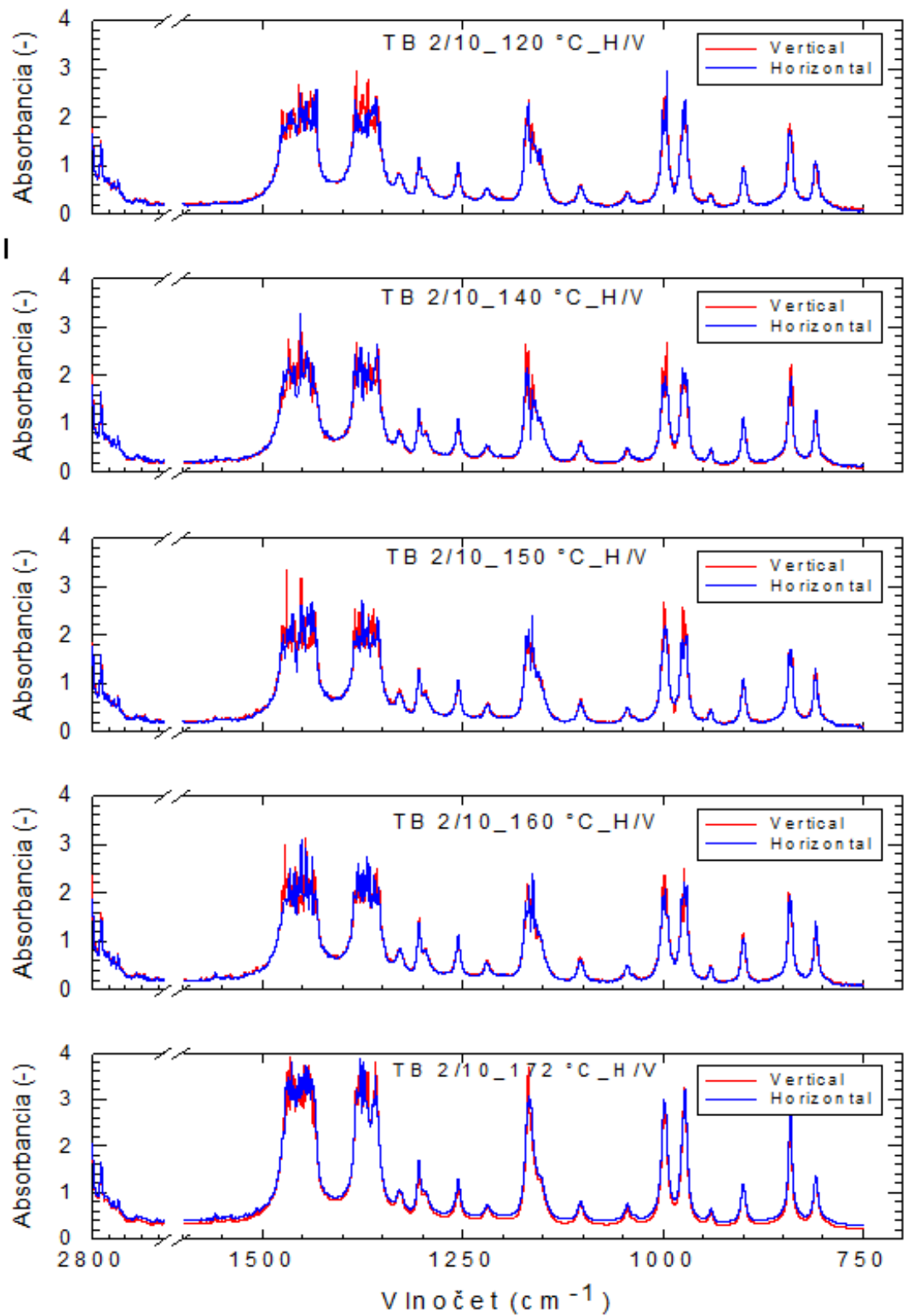
Pri teplotách nad teplotou skleneného prechodu  $T_g$  dochádza v orientovanej štruktúre PP v čase k pozvoľnému preusporiadaniu makromolekúl PP a ku znižovaniu koncentrácie defektov. Proces orientácie pôsobí jednak na amorfnú tak i na kryštalickú fázu semikryštalického polyméru. Možno predpokladať, že reťazce amorfnej fázy a kryštalografická osa v kryštalickej fáze sa budú orientovať prednostne po smere dĺženia. Účinkom teploty v žihanej/dĺženej vzorke dochádza ku znižovaniu orientácie oboch fáz. Tieto závery boli zistené nezávislým meraním DTG a ťahových skúšok na pracovisku UMCH Brno. Z našich meraní je viditeľná relatívne výrazná zmena v stupni kryštalinity. Preto na základe uvedených meraní boli vypočítané pomery kryštalickej a amorfnej fázy v študovaných vzorkách orientovaného PP, ktoré sú uvedené v Tab. 7 a graficky znázornené na Obr. 26. Pre výpočet bol použitý pomer intenzít absorpčných spektrálnych IČ pásov pri vlnkách 998  $\text{cm}^{-1}$  a 973  $\text{cm}^{-1}$ . Absorpčný pás pri vlnke 973  $\text{cm}^{-1}$  je charakteristický pre  $\text{CH}_3$ - rocking a C-C stretching vibrácie amorfnej fázy, absorpčný pás pri 998  $\text{cm}^{-1}$  je charakteristický pre  $\text{CH}_3$  rocking,  $\text{CH}_2$  wagging a CH bending kryštalickej fázy  $\alpha$  závitníc krátkych reťazcov PP [ 30], [ 31]. Pre všetky študované vzorky bol charakteristický nárast obsahu kryštalickej fázy oproti amorfnej fázy (stupňa kryštalinity) s rastúcou teplotou žihania/dĺženia. Je zaujímavé, že stupeň kryštalinity určený na základe IČ spektroskopických meraní závisí od orientácie vzorku pri vlastnom meraní IČ spektier. Tento jav súvisí s preferenčnou absorpciou IČ žiarenia (prípadne jeho polarizovaných komponent) nami študovanými materiálmi.



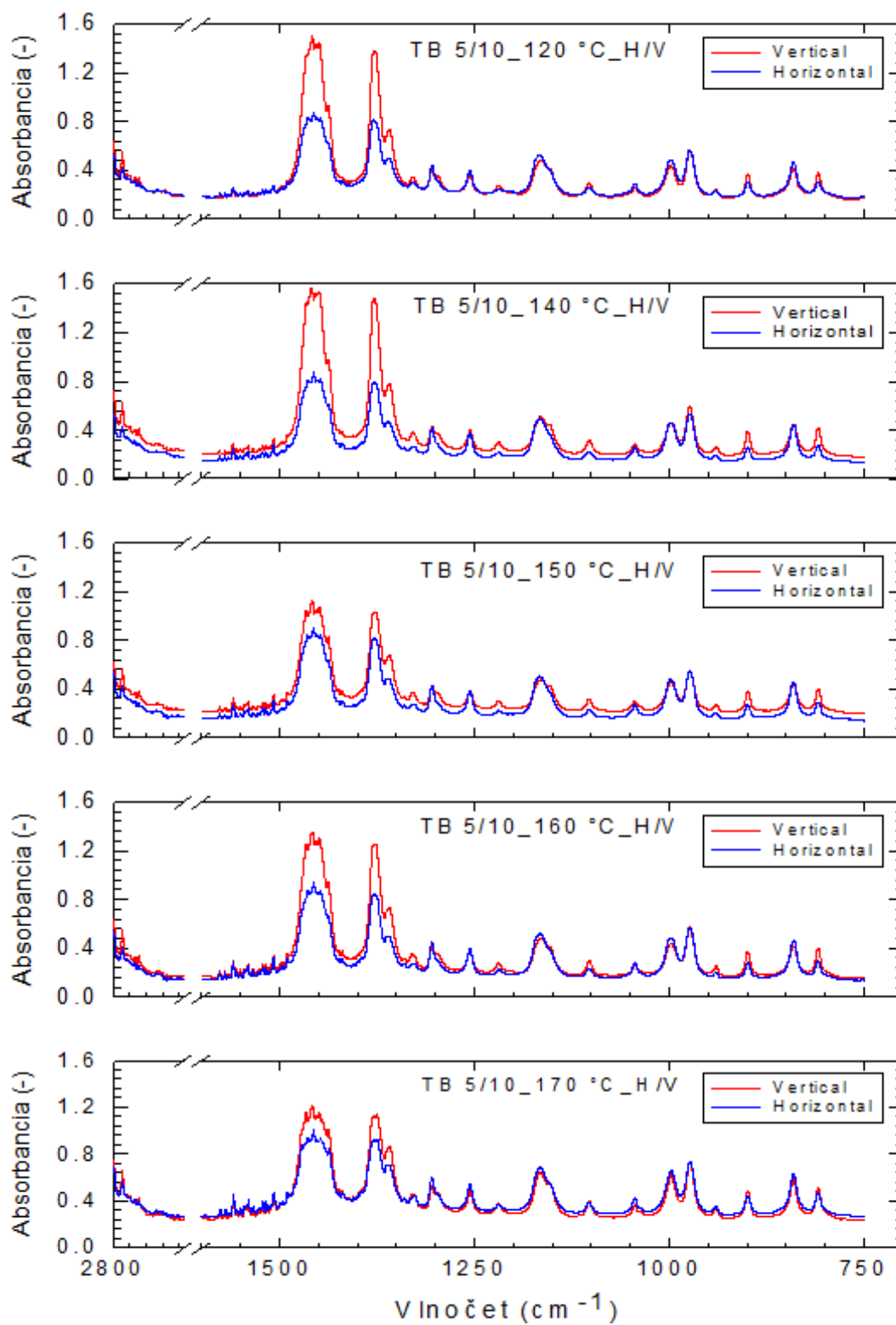
Obr. 26. Závislosť pomeru kryštalickej a amorfnej fázy (kryštalinity) na teplote pre vertikálnu a horizontálnu orientáciu vzoriek PP.



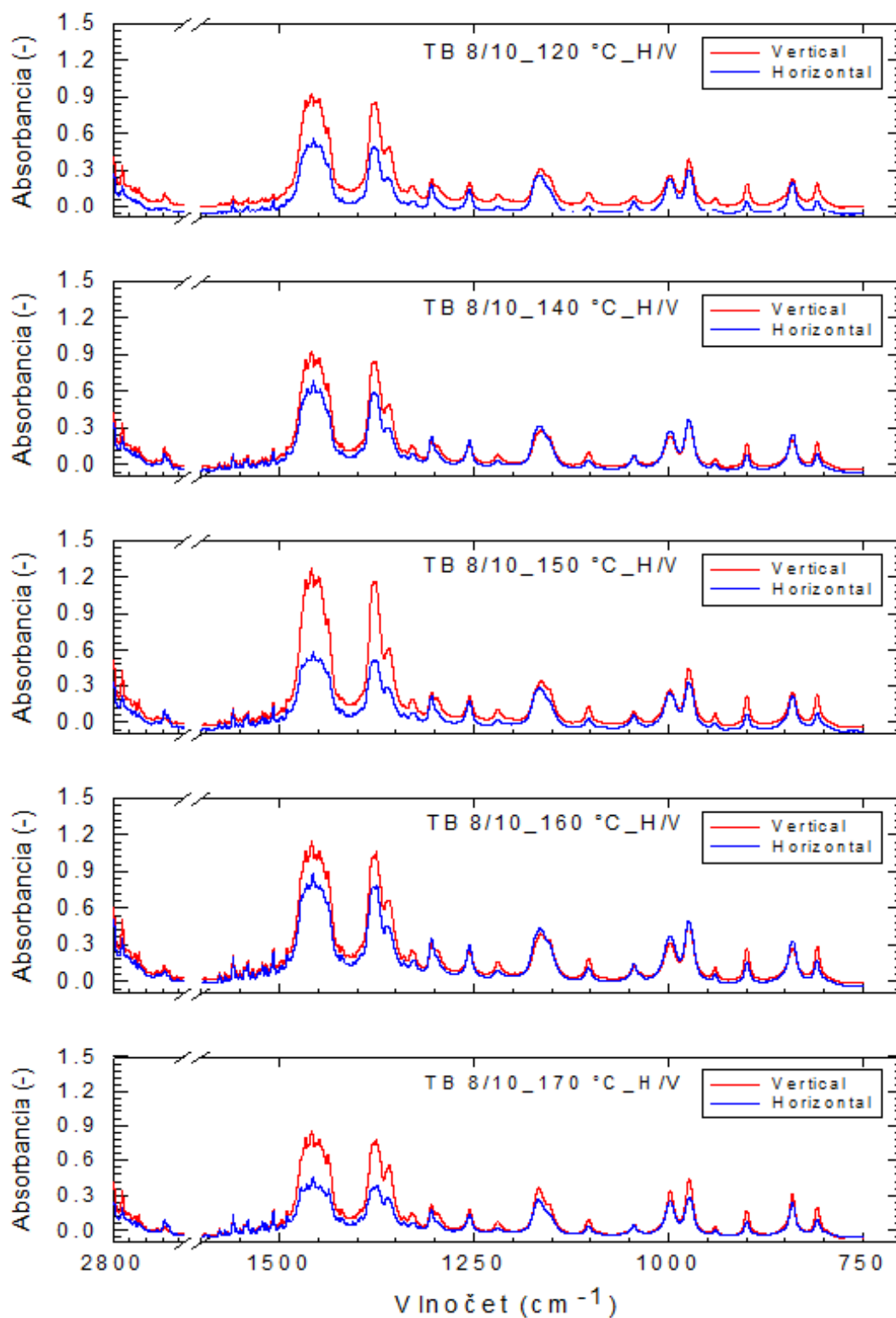
IČ zdroj nášho spektrometra zrejme vyžaruje zmes IČ lúčov vo vybraných preferenčných rovinách kmitania, ktorých fotóny sa sínusoidálnym vlnením šíria priestorom. Jedná sa o He-Ne laser pracujúci v Gausovskom fundamentálnom transverzálnom móde (tzv.  $TEM_{00}$  mód) o charakteristických vyžarovacích parametroch. Tieto lúče pritom neustále udržujú svoju rovinu vlnenia. Rozlišujeme tzv. horizontálne (vodorovné) a vertikálne (kolmé) vlnenie. Platia nasledujúce pravidlá pre dopad a odraz tohto žiarenia: Pre horizontálne polarizovaný lúč žiarenia sa uhol dopadu rovná uhlu odrazu a kmitajúca sínusoida sa nemení v odrazenom smere. Avšak v prípade vertikálne polarizovaných komponent žiarenia má každý jednotlivý lúč žiarenia iný uhol dopadu a tým aj uhol odrazu, pretože dopadá na fázové rozhranie v inej fázy vlnenia (lúče sa môžu čiastočne rozptýliť a absorbovať). Jak vyplýva z vyššie uvedeného textu, orientáciou študovaných polymérnych filmov voči dopadajúcemu IČ žiareniu dochádzalo k vyššej absorpcii pravdepodobne vo vertikálnej polohe v kryštalickej fázy PP. Z uvedeného možno konštatovať, že pre presnú charakterizáciu študovaných materiálov do budúcnosti je nutné použiť pri meraniach polarizátor IČ žiarenia.



Obr. 27. Infračervené spektra vzoriek TB 2/10 fixovaných v ráme a temperovaných pri teplotách 120, 140, 150, 160 a 172 °C.

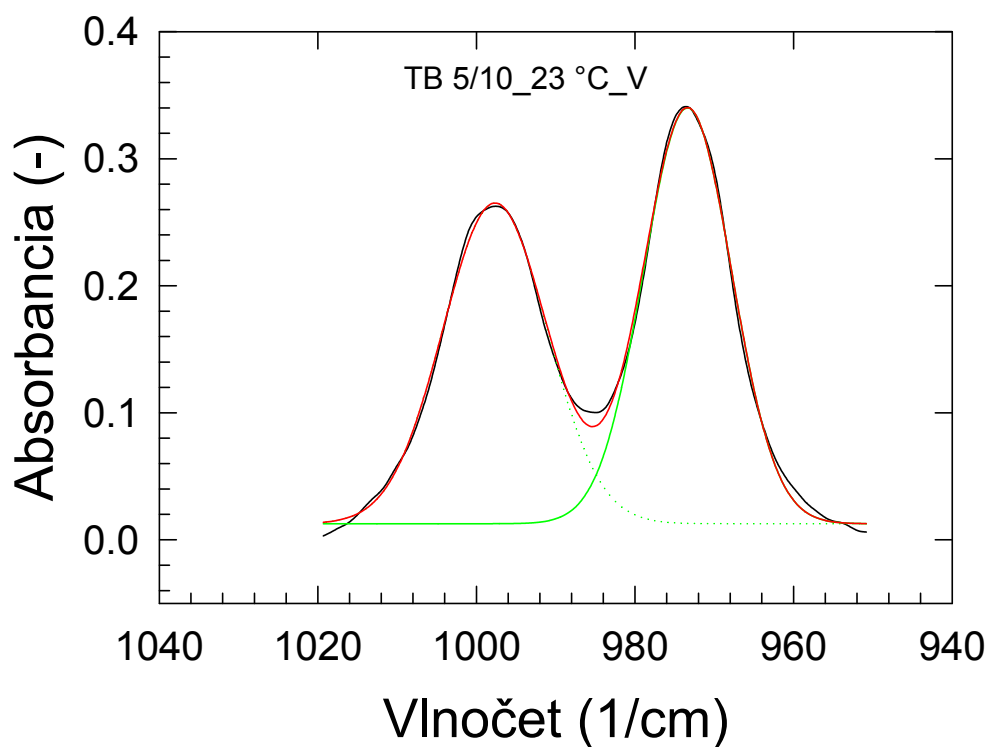


Obr. 28. Infračervené spektrá vzoriek TB 5/10 fixovaných v ráme a temperovaných pri teplotách 120, 140, 150, 160 a 170 °C.



Obr. 29. Infračervené spektrá vzoriek TB 8/10 fixovaných v ráme a temperovaných pri teplotách 120, 140, 150, 160 a 170 °C.

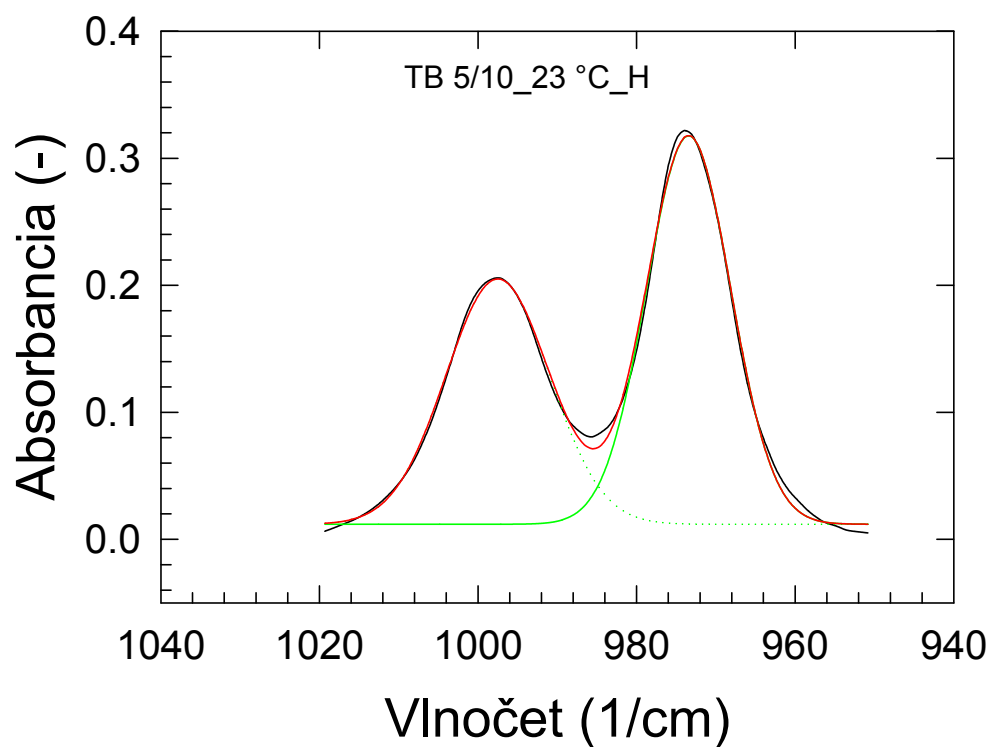
## 5.3.1 Rozložení IČ spektra vybraných vzoriek PP



Obr. 30. Rozklad infračerveného spektra na jednotlivé příspěvky vzorku TB\_5/10\_23\_V. Popis jednotlivých spektrálních pásov viz Tab. 8. nižšie.

Tab. 8. Parametre spektrálních pásov po rozklade na jednotlivé komponenty.

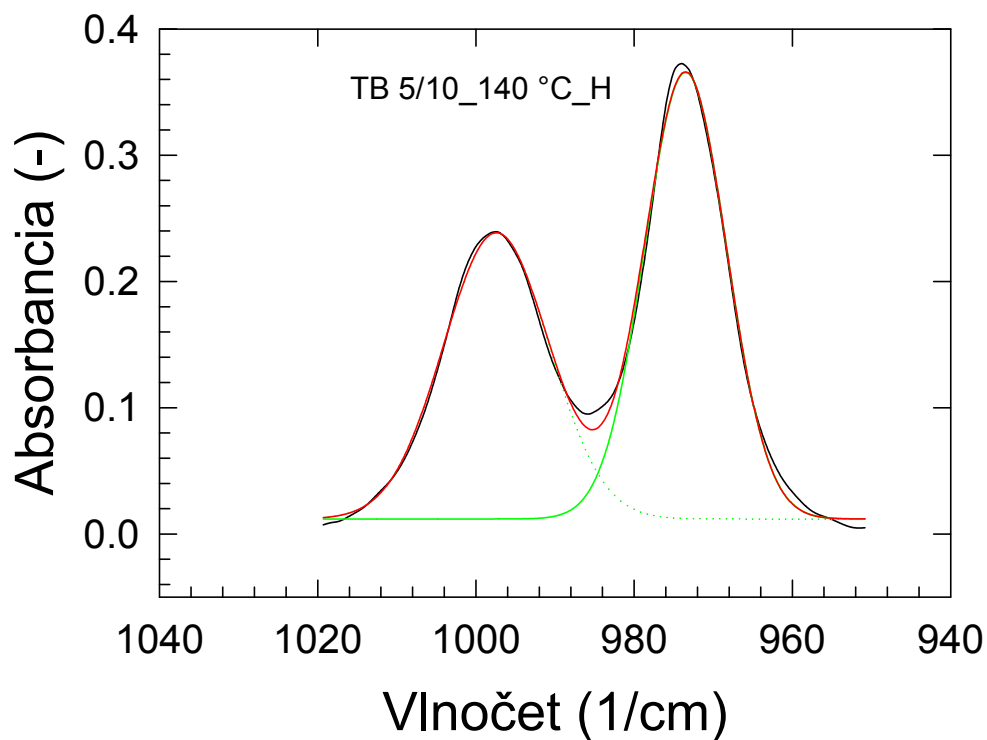
Vlnóčet (1/cm)	Šírka (1/cm)	Výška (-)	Plocha (-)
973,4	11,14	0,33	4,57
997,6	13,15	0,25	4,16



Obr. 31. Rozklad infračerveného spektra na jednotlivé příspěvky vzorku TB\_5/10\_23\_H. Popis jednotlivých spektrálních pásov viz. Tab. 9 níže.

Tab. 9. Parametre spektrálních pásov po rozklade na jednotlivé komponenty.

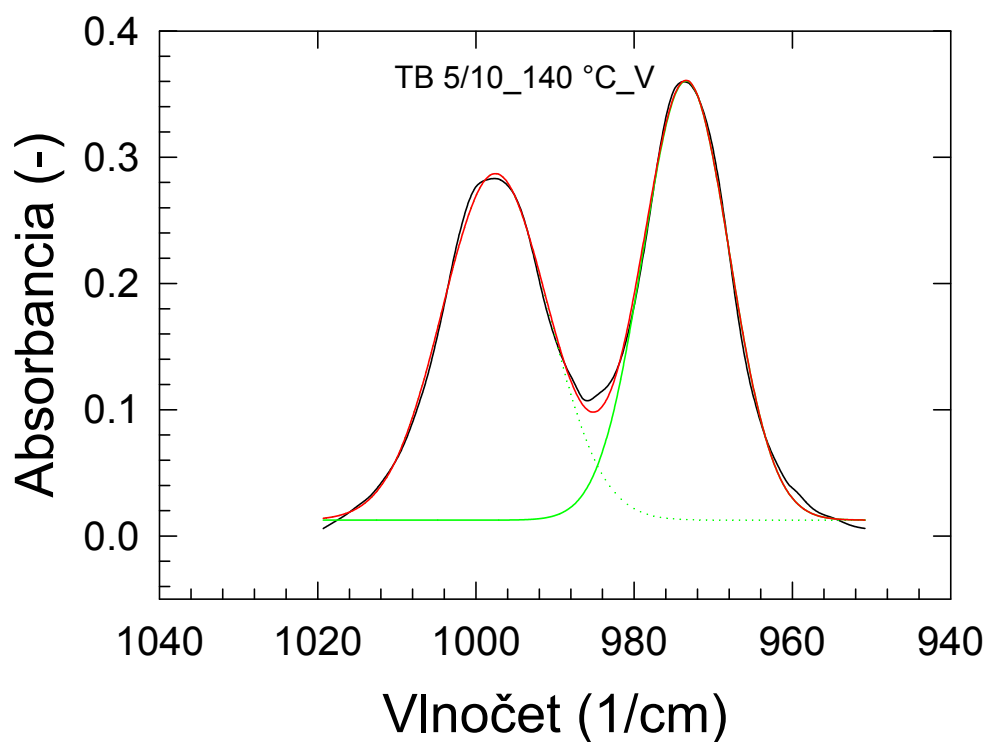
Vlnoččet (1/cm)	Šírka (1/cm)	Výška (-)	Plocha (-)
973,4	10,63	0,31	4,07
997,5	13,10	0,19	3,17



Obr. 32. Rozklad infračerveného spektra na jednotlivé příspěvky vzorku TB\_5/10\_140\_H. Popis jednotlivých spektrálních pásov viz. Tab. 10 níže.

Tab. 10. Parametre spektrálních pásov po rozklade na jednotlivé komponenty.

Vlnočet (1/cm)	Šírka (1/cm)	Výška (-)	Plocha (-)
973,5	10,37	0,35	4,60
997,4	13,37	0,23	3,80

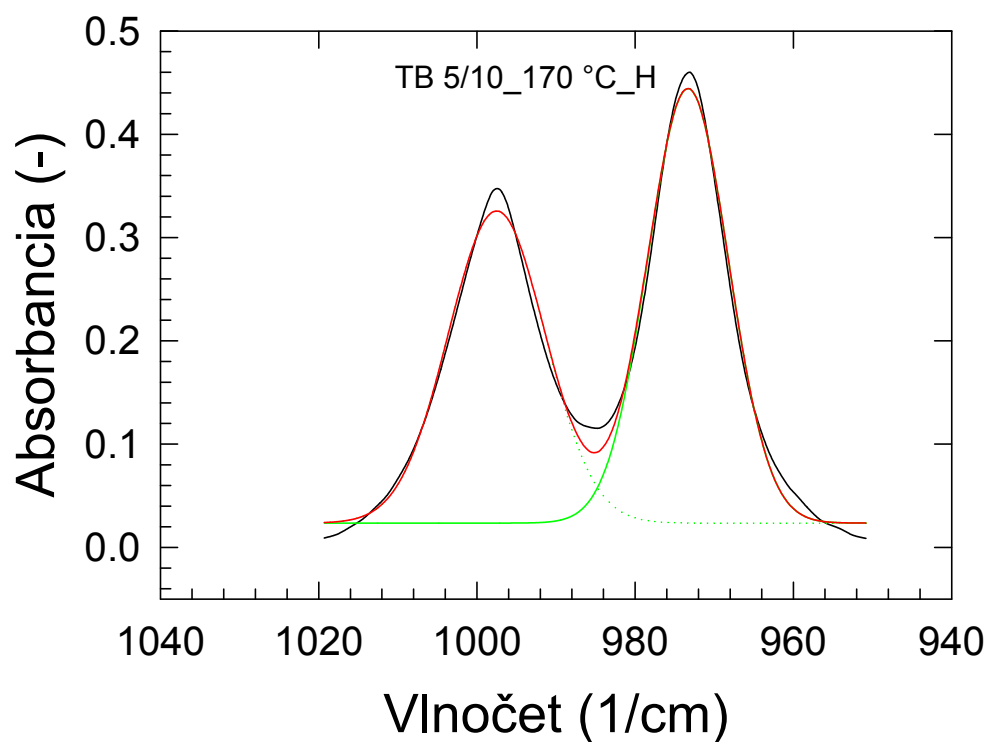


Obr. 33. Rozklad infračerveného spektra na jednotlivé příspěvky vzorku TB\_5/10\_140\_V. Popis jednotlivých spektrálních pásov viz. Tab. 11 níže.

Tab. 11. Parametre spektrálních pásov po rozklade na jednotlivé komponenty.

Vlnočet (1/cm)	Šírka (1/cm)	Výška (-)	Plocha (-)
973,4	10,97	0,35	4,78
997,5	13,43	0,28	4,62

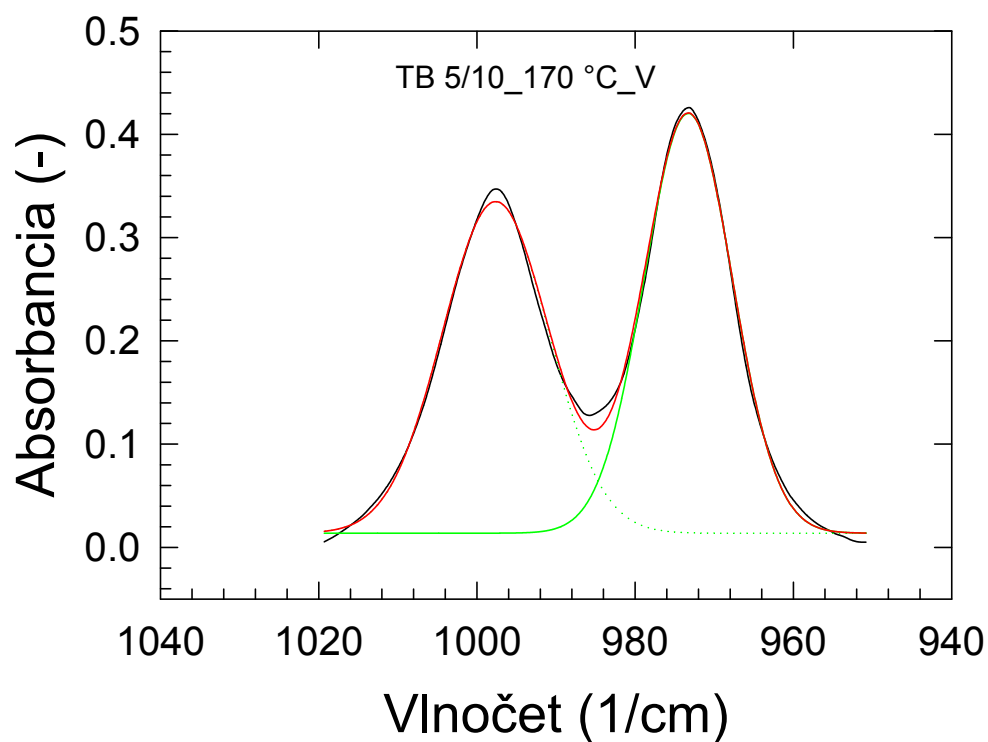




Obr. 34. Rozklad infračerveného spektra na jednotlivé příspěvky vzorku TB\_5/10\_170\_H. Popis jednotlivých spektrálních pásov viz. Tab. 12 níže.

Tab. 12. Parametre spektrálních pásov po rozklade na jednotlivé komponenty.

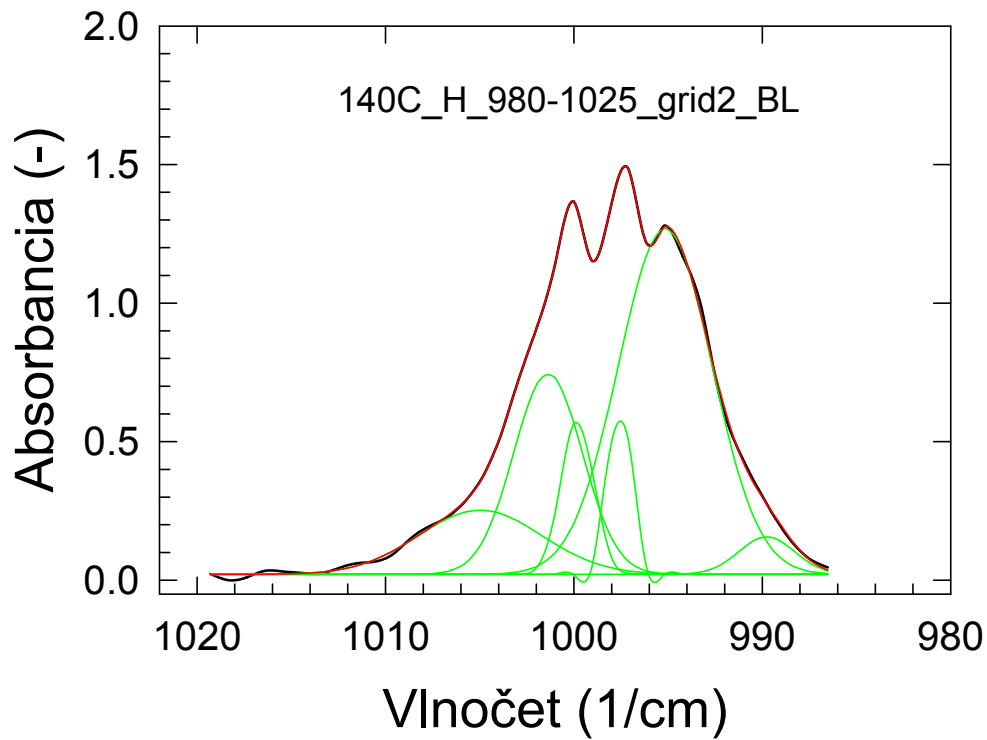
Vlnočť (1/cm)	Šírka (1/cm)	Výška (-)	Plocha (-)
973,3	10,21	0,42	5,39
997,5	10,23	0,30	4,63



Obr. 35. Rozklad infračerveného spektra na jednotlivé příspěvky vzorku TB\_5/10\_170\_V. Popis jednotlivých spektrálních pásov viz. Tab. 13 níže.

Tab. 13. Parametre spektrálních pásov po rozklade na jednotlivé komponenty.

Vlnočet (1/cm)	Šírka (1/cm)	Výška (-)	Plocha (-)
973,3	11,15	0,41	5,09
997,6	13,46	0,32	5,43

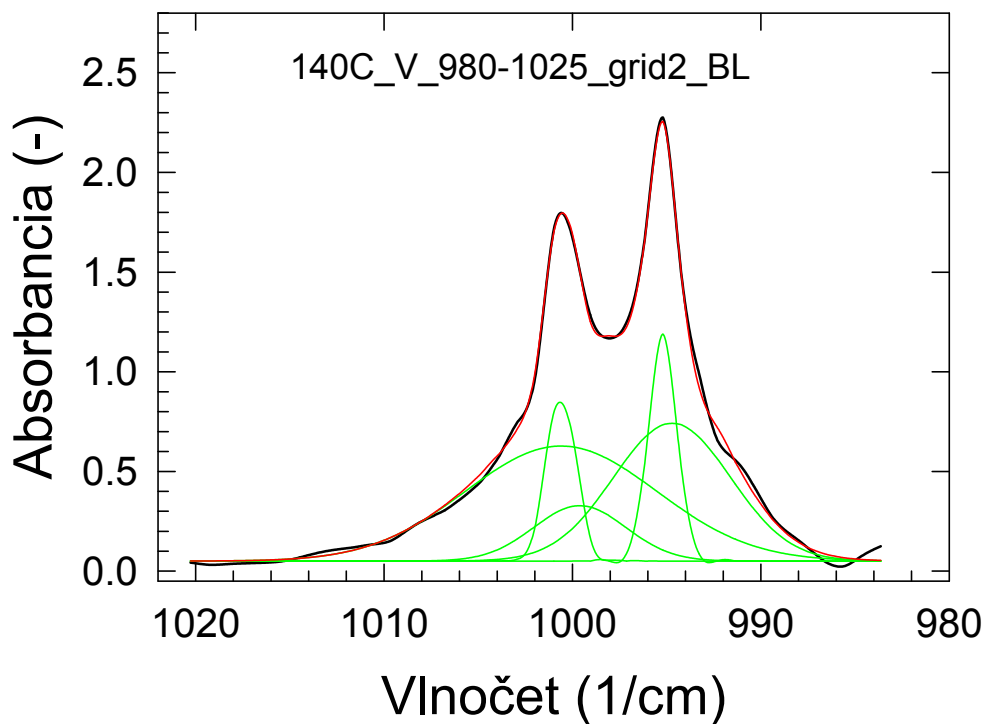


Obr. 36. Rozklad infračerveného spektra na jednotlivé príspevky vzorku TB\_2/10\_140\_H. Popis jednotlivých spektrálnych pásov viz.

Tab. 14 nižšie.

Tab. 14. Parametre spektrálnych pásov po rozklade na jednotlivé komponenty.

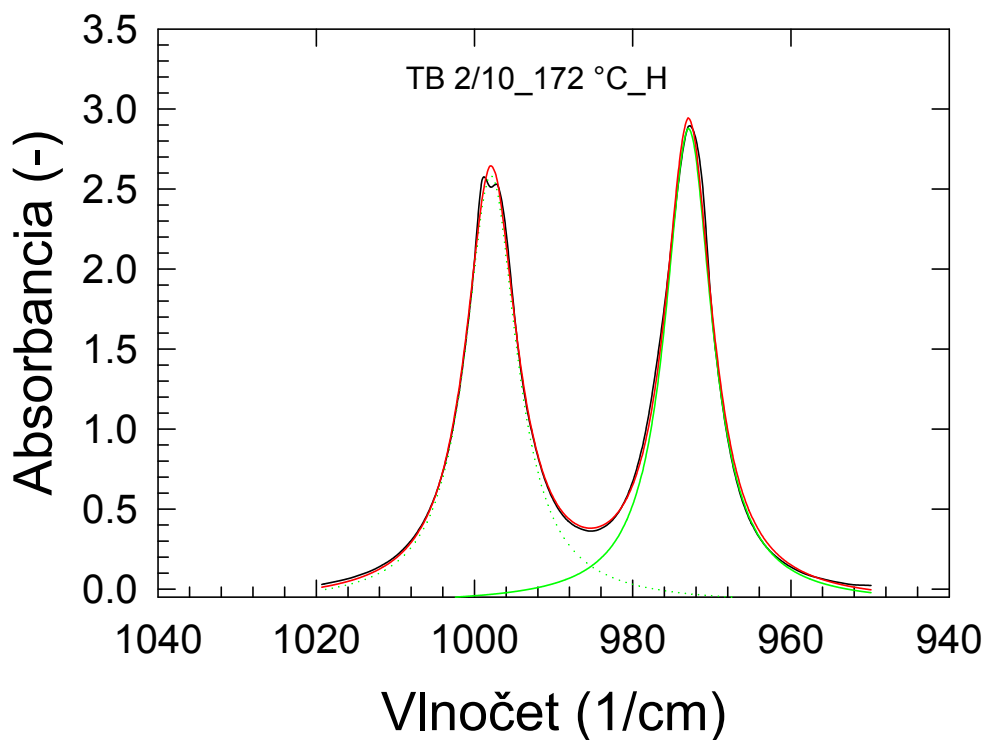
Vlnočť (1/cm)	Šírka (1/cm)	Výška (-)	Plocha (-)
989,8	2,96	0,14	0,50
995,2	4,96	1,25	7,76
997,6	1,14	0,67	0,96
999,8	1,74	0,56	1,22
1001,4	3,65	0,72	3,31
1005,0	6,53	0,23	1,89



Obr. 37. Rozklad infračerveného spektra na jednotlivé příspěvky vzorku TB\_2/10\_140\_V. Popis jednotlivých spektrálních pásov viz. Tab. 15 níže.

Tab. 15. Parametre spektrálních pásov po rozklade na jednotlivé komponenty.

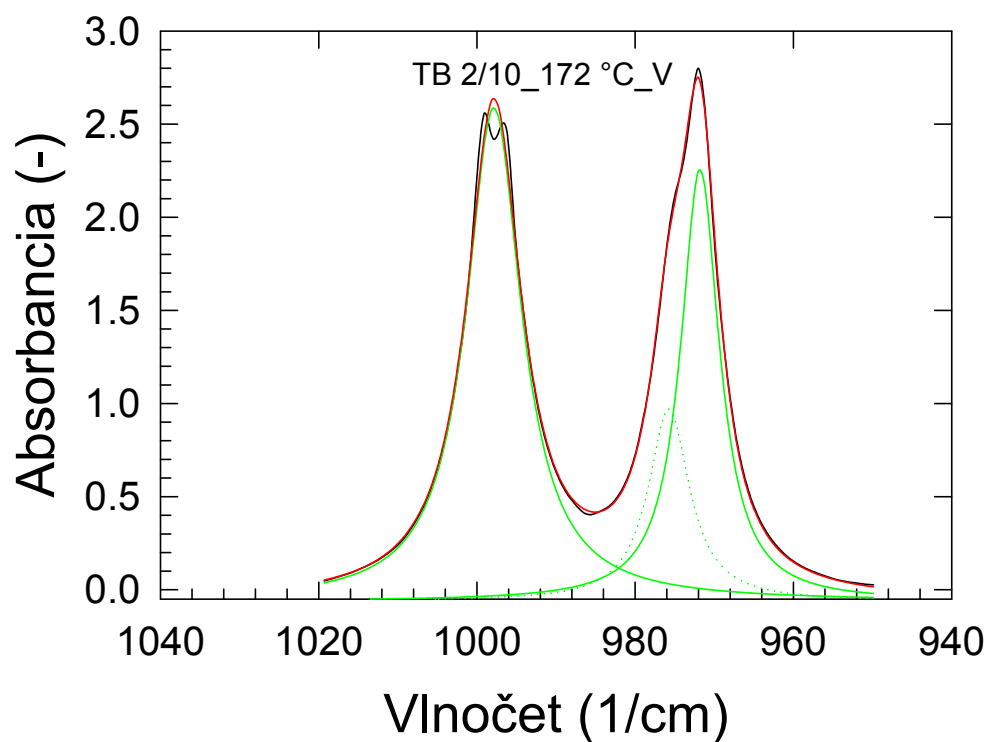
Vlnocet (1/cm)	Šírka (1/cm)	Výška (-)	Plocha (-)
994,7	6,22	0,69	5,39
995,3	1,38	1,14	2,11
999,6	4,90	0,28	1,71
1000,6	1,56	0,84	1,65
1000,6	10,15	0,58	7,35



Obr. 38. Rozklad infračerveného spektra na jednotlivé příspěvky vzorku TB\_2/10\_172\_H. Popis jednotlivých spektrálních pásov viz. Tab. 16 níže.

Tab. 16. Parametre spektrálních pásov po rozklade na jednotlivé komponenty.

Vlnočet (1/cm)	Šírka (1/cm)	Výška (-)	Plocha (-)
972,9	7,25	2,97	33,87
999,7	7,88	2,68	33,20



Obr. 39. Rozklad infračerveného spektra na jednotlivé příspěvky vzorku TB\_2/10\_172\_V. Popis jednotlivých spektrálních pásov viz. Tab. 17 níže.

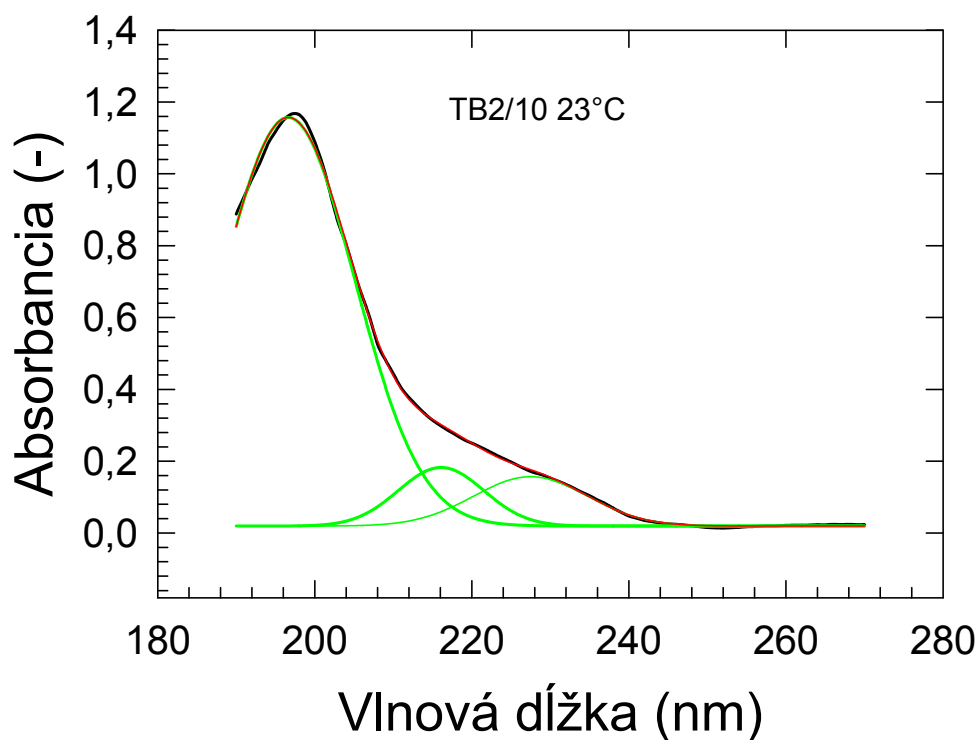
Tab. 17. Parametre spektrálních pásov po rozklade na jednotlivé komponenty.

Vlnočet (1/cm)	Šírka (1/cm)	Výška (-)	Plocha (-)
971.8	5,92	2,32	21,6,
975.7	6,31	1,03	10,26
997.9	8,47	2,65	35,27

## 5.4 Vyhodnotenie výsledkov UV/VIS spektroskopie

Spektrá z oblasti UV-VIS boli merané pre vybrané vzorky polypropylénových filmov. Ako je možné pozorovať, jediný výrazný pás sa vyskytuje v oblasti tesne za možnosťami prístrojového vybavenia a to okolo 195 nm. Ide o prechody  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . Prítomnosť týchto prechodov potvrdzuje reťazec s jednoduchými väzbami. Skutočnosť, že ide o jeden absorpčný pás potvrdil aj následný rozklad spektra na jednotlivé príspevky, kde aj po určení viacerých píkov tieto mali rovnakú vlnovú dĺžku. Táto skutočnosť je dobre pozorovateľná na spektre vzorky TB 2/10 160°C (*Obr. 43*). Pri ďalších vzorkách sa objavuje nevýrazný pás v oblasti okolo 220 nm. V tejto oblasti sa prezentujú prechody  $n \rightarrow \sigma^*$  neväzbových elektrónov do antiväzbových orbitlov. Ich výskyt môže spôsobiť prítomnosť oxidov alebo zvyškov katalyzátorov z výroby. Pri pohľade na namerané spektrá (viz Príloha IV) môžeme vidieť taktiež pokles absorpcie v oblasti okolo 300 nm. Tento pokles je následkom zmeny zdroja žiarenia z UV na VIS. V oblasti VIS žiarenia nie sú pozorovateľné žiadne pásy pretože vzorky neboli nijak zafarbené ale išlo o homopolymer polypropylénu bez ďalších prísad.

## 5.4.1 Rozložené UV-VIS spektrá vybraných vzoriek PP

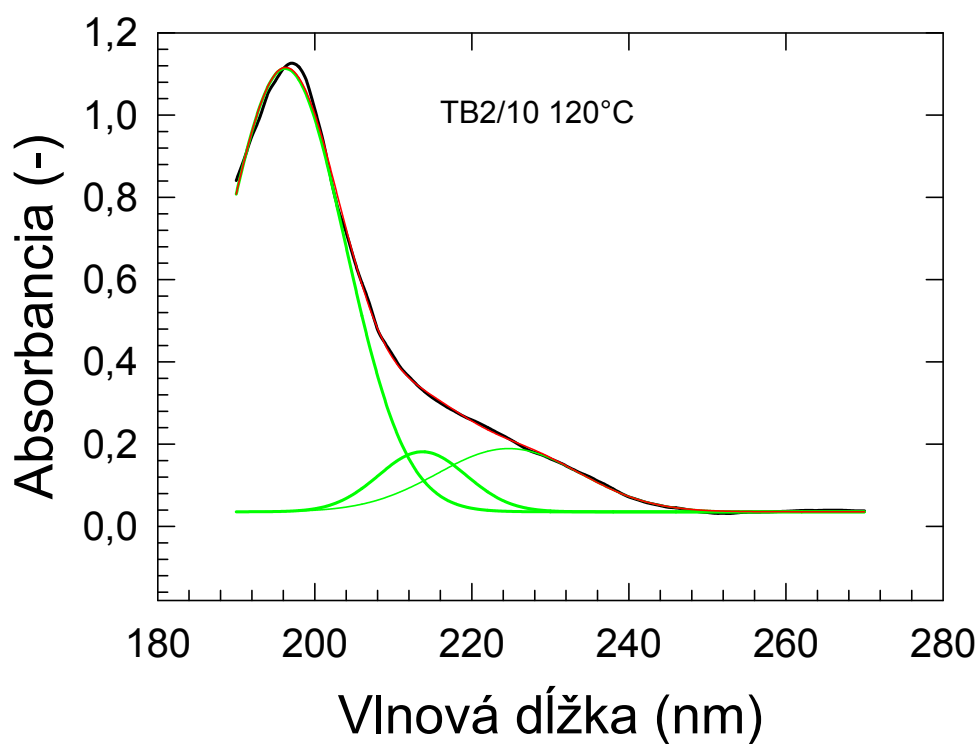


Obr. 40. Rozklad UV-VIS spektra vzorky PP TB 2/10 23°C. Popis jednotlivých pásov viz Tab. 18 nižšie.

Tab. 18. Parametre spektrálnych pásov po rozklade na jednotlivé príspevky

Vlnová dĺžka (nm)	Šírka (nm)	Výška (-)	Plocha (-)
196,6	16,85	1,14	22,02
216,1	10,87	0,16	2,22
227,5	14,51	0,14	2,50

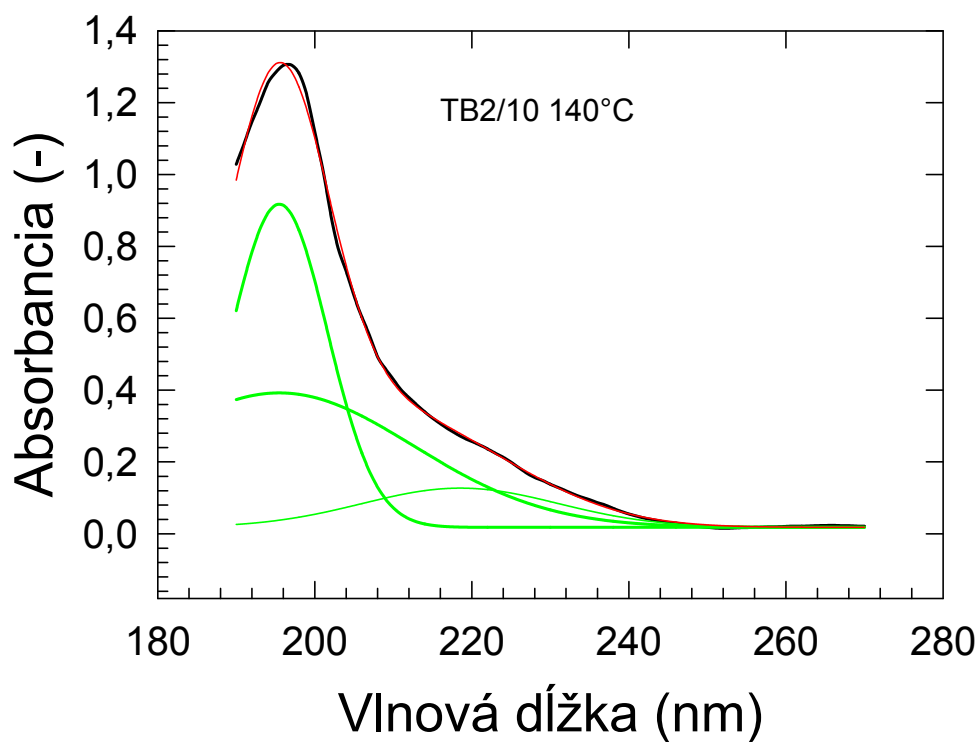




Obr. 41. Rozklad UV-VIS spektra vzorky PP TB 2/10 120°C. Popis jednotlivých pásov viz Tab. 19 nižšie.

Tab. 19. Parametre spektrálnych pásov po rozklade na jednotlivé príspevky

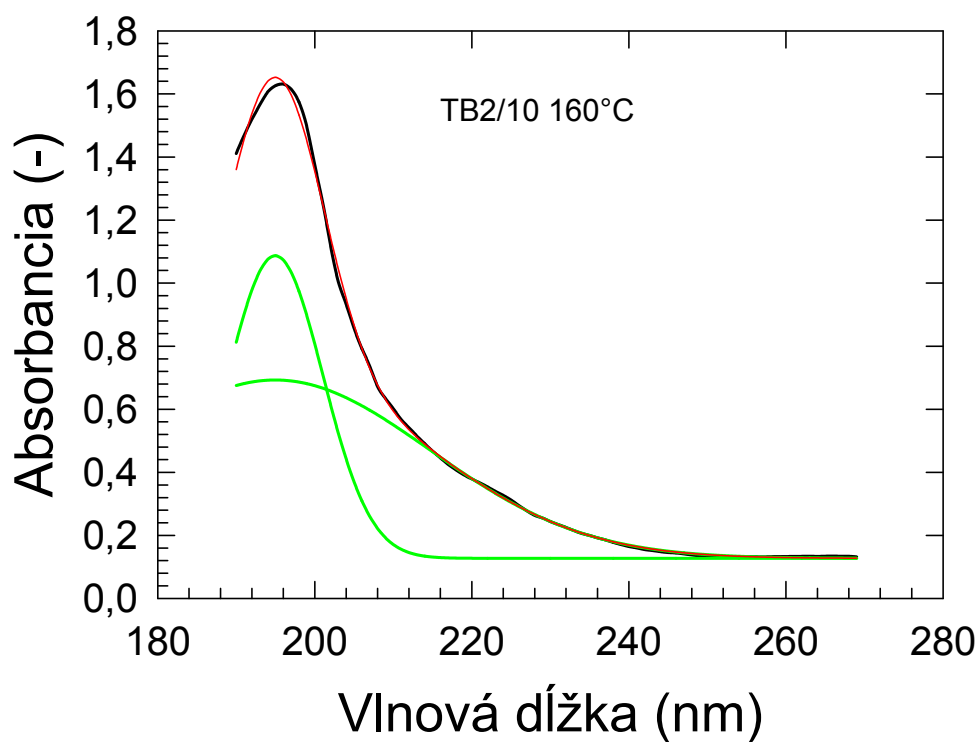
Vlnová dĺžka (nm)	Šírka (nm)	Výška (-)	Plocha (-)
196,2	15,28	1,98	20,65
213,7	11,21	0,15	2,01
224,7	18,18	0,15	3,50



Obr. 42. Rozklad UV-VIS spektra vzorky PP TB 2/10 140°C. Popis jednotlivých pásov viz Tab. 20 nižšie.

Tab. 20. Parametre spektrálnych pásov po rozklade na jednotlivé príspevky

Vlnová dĺžka (nm)	Šírka (nm)	Výška (-)	Plocha (-)
195,5	12,26	0,90	13,83
195,5	34,18	0,37	16,03
218,5	24,99	0,11	3,42



Obr. 43. Rozklad UV-VIS spektra vzorky PP TB 2/10 160°C. Popis jednotlivých pásov viz Tab. 21 nižšie.

Tab. 21. Parametre spektrálnych pásov po rozklade na jednotlivé príspevky

Vlnová dĺžka (nm)	Šírka (nm)	Výška (-)	Plocha (-)
195,0	12,10	0,96	14,56
195,0	39,46	0,57	27,98

## ZÁVER

V tejto diplomovej práci boli študované štrukturálne vlastnosti orientovaných polypropylénových fólií metódou transmisnej infračervenej spektroskopie. Bol študovaný vplyv kinetiky žihania a typu mechanickej orientácie (dĺženia) na výsledné zloženie kryštalického a amorfného podielu polymérnych reťazcov. Bolo zistené, že s rastúcou teplotou žihania dochádza k nárastu obsahu kryštalickej fázy v porovnaní s amorfnou fázou. Pri vlastnom spektroskopickom stanovení bol potvrdený jav, že študované orientované PP filmy fungujú ako polarizačné filtre. Toto sa prejavilo pri výpočte kryštalinity, kde pre vertikálnu orientáciu boli zistené vyššie absolútne hodnoty približne o 14 % než pre horizontálnu orientáciu. Pritom sa jedná o tu samú vzorku. Tento rozdiel sa s rastúcou teplotou znižoval, čo môže svedčiť o skutočnosti, že vplyvom žihania dochádza k transformácii parakryštalickej smektickej štruktúry na jasne orientovanú kryštalickú  $\alpha$ -formu, ktorá v tejto práci nebola študovaná z dôvodu zložitosti separácie IČ pásov. Študované materiály boli charakterizované UV VIS spektier, ktoré potvrdili štruktúru polypropylénu prítomnosťou  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  absorpčných pásov. V priebehu tepelnej (žihania) a mechanickej úpravy (dĺženia) dochádzalo k miernej zmene, kde pásy pri vyšších vlnových dĺžkach charakteristické pre  $n \rightarrow \sigma^*$  elektrónové prechody postupne zanikli.

**ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY**

- [ 1 ] ATKINS, P.W. *Fyzikálna chémia*. Šieste vydanie. Oxford : STU v Bratislave, 1999. ISBN 0-19-8501013.
- [ 2 ] KALOUS, V. *Jak moderní chemie zkoumá strukturu molekul*. Praha : SNTL, 1983. 152 s.
- [ 3 ] KOVÁČ, Štefan; LEŠKO, Ján. *Spektrálne metódy v organickej chémii*. Bratislava : Alfa, 1980. 487 s.
- [ 4 ] LAPČÍK, Ľubomír, et al. *Fyzikální chemie II : Návody na laboratorní cvičení*. Brno : VUT Brno, 1996. ISBN 80-214-0854-5.
- [ 5 ] MOORE, Walter J. *Fyzikální chemie*. Praha : SNTL, 1981. 976 s,
- [ 6 ] PELIKÁN, Peter, et al. *Fyzikální chemie : Struktura hmoty*. Brno : VUTIUM, 2000. 240 s. ISBN 80-214-1583-5.
- [ 7 ] POLKA, Leoš, *Bakalařská práce, UV VIS a FTIR spektroskopická analýza materiálů na bázi polymerů*, 2010.
- [ 8 ] [on-line], Dostupné z [www:http://www.pvoc.sk/nano/skripta/6\\_IC\\_spektroskopia\\_skripta\\_madejova.pdf](http://www.pvoc.sk/nano/skripta/6_IC_spektroskopia_skripta_madejova.pdf).
- [ 9 ] [on-line], Dostupné z [www:http://www.pvoc.sk/nano/skripta/4\\_UVVIS\\_nove\\_web.pdf](http://www.pvoc.sk/nano/skripta/4_UVVIS_nove_web.pdf).
- [ 10 ] SEGĽA. Peter. *Prednášky zo spektrálnych metód*. FCHPT STU Bratislava[on-line] Dostupné z WWW: <<http://www.chtf.stuba.sk/kach/segla/>>.
- [ 11 ] GÜNZLER, H.; BÖCK, H. *IR-Spektroskopie : Eine Einführung*. Weinheim : Verlag Chemie, 1975. 363 s. ISBN 3-527-21043-1.
- [ 12 ] *INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIA*. Laboratórium spektrálnych metód. FCHPT STU. Dostupné z [www:http://www.chtf.stuba.sk/kach/lab\\_533.php](http://www.chtf.stuba.sk/kach/lab_533.php).
- [ 13 ] [on-line], Dostupné z [www:http://archiv.otevrenaveda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/15.pdf](http://archiv.otevrenaveda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/15.pdf).
- [ 14 ] [on-line], Dostupné z [www: http://chemwiki.ucdavis.edu/@api/deki/files/3699/=Energy\\_Levels.png](http://chemwiki.ucdavis.edu/@api/deki/files/3699/=Energy_Levels.png).
- [ 15 ] [on-line], Dostupné z [www: http://cccbdb.nist.gov/images/harmmors.jpg](http://cccbdb.nist.gov/images/harmmors.jpg).

- [ 16] [on-line], Dostupné z www: [www.stifner.sk/skola/doc/hutanal/anal5.doc](http://www.stifner.sk/skola/doc/hutanal/anal5.doc).
- [ 17] [on-line], Dostupné z www:  
[http://hplc1.sweb.cz/Carotenoids/Chrom/spektrum\\_karoten.gif](http://hplc1.sweb.cz/Carotenoids/Chrom/spektrum_karoten.gif).
- [ 18] [on-line], Dostupné z www:[http://www.nuc.elf.stuba.sk/bruno/presentations/AM\\_S/2\\_Stavba\\_molekul\\_2.pdf](http://www.nuc.elf.stuba.sk/bruno/presentations/AM_S/2_Stavba_molekul_2.pdf).
- [ 19] BLAŽEJ, Anton. *Chémia dreva*. Bratislava: ALFA, 1975.
- [ 20] [on-line], Dostupné z www:  
[http://www.engr.utk.edu/mse/Textiles/Rayon%20fibe\\_rs\\_files/fig4.jpg](http://www.engr.utk.edu/mse/Textiles/Rayon%20fibe_rs_files/fig4.jpg).
- [ 21] [on-line], Dostupné z www:[http://www.chemistry.nmsu.edu/studntres/chem435/Manuals/Cary\\_100/Cary\\_100\\_app\\_maths/source/app\\_maths/mt\\_kubelka\\_munk\\_function.htm](http://www.chemistry.nmsu.edu/studntres/chem435/Manuals/Cary_100/Cary_100_app_maths/source/app_maths/mt_kubelka_munk_function.htm).
- [ 22] [on-line], Dostupné z <http://www.paladix.cz/clanky/10021.html>
- [ 23] KAPPERS, MILLER, KONINGSBERGER, *Deconvolution and Curve Fitting of IR Spectra for CO Adsorbed on Pt/K-LTL: Potassium Promoter Effect and adsorption Site Distribution*, 1995
- [ 24] *Least Squares* [on-line], Dostupné z [http://en.wikipedia.org/wiki/Least\\_squares](http://en.wikipedia.org/wiki/Least_squares)
- [ 25] *Polypropylén* [on-line], Dostupné z: <http://sk.wikipedia.org/wiki/Polypropyl%C3%A9n>
- [ 26] [on-line], Dostupné z: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d1/Propylene.PNG>
- [ 27] [on-line], Dostupné z: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/8a/Polypropylene\\_tacticity.svg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/8a/Polypropylene_tacticity.svg)
- [ 28] STOKLASA, K.: Makromolekulární chemie II, [skripta], FT, UTB Zlín.
- [ 29] [on-line], Dostupné z: [http://www.vtpup.cz/common/manual/PrF\\_koch\\_Unicam\\_Helios\\_datasheet\\_EN.pdf](http://www.vtpup.cz/common/manual/PrF_koch_Unicam_Helios_datasheet_EN.pdf)
- [ 30] KARACAN, I., BENLI, H. *The role of dry and wet isothermal annealing treatment on the structure and the mechanical properties of isotactic polypropylene fibers*. J. Appl. Polym. Sci. 124: 3037-3050 (2012)

- [ 31] ISHIOKA, T, MASAOKA: *Normal mode analysis of syndiotactic polypropylene (T2G2T6G2) form*. Polymer 43: 4639-4644 (2002)
- [ 32] LEPIL, O. *Fyzika pro gymnázia – Optika*. 3. vyd. Praha: Prometheus, 2002
- [ 33] *Polarizace světla*, [on-line], Dostupné z: [http://www.gymhol.cz/projekt/fyzika/10\\_polar/10\\_polar.htm](http://www.gymhol.cz/projekt/fyzika/10_polar/10_polar.htm)

**ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A ZKRATIEK**

B	Empirická rotačná konštanta
c	Rýchlosť svetla, koncentrácia
cm	Jednotka dĺžky (rovnako ako nm, mm, m)
E	Energia
$E$	Energia elektrónového spektra
$E_{vib}$	Energia vibračného spektra
$E_{rot}$	Energia rotačného spektra
FTIR	Fourier Transformation Infrared Spectroscopy
h	Planckova konštanta
IČ, IR	Označenie pre infračervené elektromagnetické žiarenie
J	Rotačné kvantové číslo
UV-VIS	Označenie ultrafialovej a viditeľnej časti svetelného spektra
$\lambda$	Vlnová dĺžka
$A_k$	Absorbancia
I	Intenzita žiarenia
$\varepsilon_\lambda$	Molárny absorpčný koeficient
$\tilde{\nu}$	Vlnočet
$\nu$	Vibračné kvantové číslo
R	Reflektancia
s	Rozptylový koeficient
$\alpha_B$	Brewsterov uhol
PP	Polypropylén
$T_m$	Bod tání
$T_g$	Teplota skelného prechodu



TB 2-10 Označenie typu vrozky polypropylénu  
(2/10)

TB 5/10 Označenie typu vrozky polypropylénu

TB 8/10 Označenie typu vrozky polypropylénu

**ZOZNAM OBRÁZKOV**

Obr. 1. Vibrácia dvojátómovej molekuly [ 7].	16
Obr. 2. Vibračné energetické hladiny dvojátómovej molekuly u harmonického a anharmonického oscilátoru [ 18].	17
Obr. 3. Rôzne vibračné stavy [ 18].	19
Obr. 4. Rotačné energetické hladiny [ 7].	21
Obr. 5. Názorná ukážka infračerveného spektra neznámej látky.	24
Obr. 6. Schéma Michelsonovho interferometru [ 7].	27
Obr. 7. Schéma odrazu na vzorke na reflexnej ploche [ 7].	28
Obr. 8. Spekulárna a difúzna zložka odrazeného žiarenia [ 7].	29
Obr. 9. Schéma ATR [ 7].	30
Obr. 10. Schéma spektroskopického merania [ 8].	34
Obr. 11. Názorná ukážka absorpčného spektra [ 16].	34
Obr. 12. Väzbové a antiväzbové orbitály $\sigma$ a $\sigma^*$ [ 7].	35
Obr. 13. Typy elektrónových prechodov [ 7].	36
Obr. 14. Schéma dvojlúčového spektrofotometra [ 7].	39
Obr. 15. Elektromagnetická vlna [ 33].	41
Obr. 16. Nepolarizované (a) a polarizované (b) svetlo [ 22].	42
Obr. 17. Polarizácia odrazom [ 32].	42
Obr. 18. Názorná ukážka dvojlomu [ 33].	43
Obr. 19. Model polarizátoru a analyzátoru [ 32].	44
Obr. 20. Molekula propylénu [ 26].	47
Obr. 21. Izotaktická a syndiotaktická konformácia polypropylénu [ 27].	48
Obr. 22. Spektrometer FTIR – 8601 PC od spoločnosti Shimadzu.	52
Obr. 23. Spektrometer Spectronic Helios $\alpha$ od firmy ThermoScientific [ 29].	53
Obr. 24. Horizontálne usporiadanie vzorky v spektrometri.	53
Obr. 25. Vertikálne usporiadanie vzorky v spektrometri.	54
Obr. 26. Závislosť pomeru kryštalickej a amorfnej fázy (kryštalinity) na teplote pre vertikálnu a horizontálnu orientáciu vzoriek PP.	56
Obr. 27. Infračervené spektra vzoriek TB 2/10 fixovaných v ráme a temperovaných pri teplotách 120, 140, 150, 160 a 172 °C.	58
Obr. 28. Infračervené spektrá vzoriek TB 5/10 fixovaných v ráme a temperovaných pri teplotách 120, 140, 150, 160 a 170 °C.	59

Obr. 29. Infračervené spektrá vzoriek TB 8/10 fixovaných v ráme a temperovaných pri teplotách 120, 140, 150, 160 a 170 °C.....	60
Obr. 30. Rozklad infračerveného spektra na jednotlivé príspevky vzorku TB_5/10_23_V. Popis jednotlivých spektrálnych pásov viz Tab. 8. nižšie.....	61
Obr. 31. Rozklad infračerveného spektra na jednotlivé príspevky vzorku TB_5/10_23_H. Popis jednotlivých spektrálnych pásov viz. Tab. 9 nižšie.....	62
Obr. 32. Rozklad infračerveného spektra na jednotlivé príspevky vzorku TB_5/10_140_H. Popis jednotlivých spektrálnych pásov viz. Tab. 10 nižšie.....	63
Obr. 33. Rozklad infračerveného spektra na jednotlivé príspevky vzorku TB_5/10_140_V. Popis jednotlivých spektrálnych pásov viz. Tab. 11 nižšie.....	64
Obr. 34. Rozklad infračerveného spektra na jednotlivé príspevky vzorku TB_5/10_170_H. Popis jednotlivých spektrálnych pásov viz. Tab. 12 nižšie.....	65
Obr. 35. Rozklad infračerveného spektra na jednotlivé príspevky vzorku TB_5/10_170_V. Popis jednotlivých spektrálnych pásov viz. Tab. 13 nižšie.....	66
Obr. 36. Rozklad infračerveného spektra na jednotlivé príspevky vzorku TB_2/10_140_H. Popis jednotlivých spektrálnych pásov viz. ....	67
Obr. 37. Rozklad infračerveného spektra na jednotlivé príspevky vzorku TB_2/10_140_V. Popis jednotlivých spektrálnych pásov viz. Tab. 15 nižšie.....	68
Obr. 38. Rozklad infračerveného spektra na jednotlivé príspevky vzorku TB_2/10_172_H. Popis jednotlivých spektrálnych pásov viz. Tab. 16 nižšie.....	69
Obr. 39. Rozklad infračerveného spektra na jednotlivé príspevky vzorku TB_2/10_172_V. Popis jednotlivých spektrálnych pásov viz. Tab. 17 nižšie.....	70
Obr. 40. Rozklad UV-VIS spektra vzorky PP TB 2/10 23°C. Popis jednotlivých pásov viz Tab. 18 nižšie. ....	72

---

Obr. 41. Rozklad UV-VIS spektra vzorky PP TB 2/10 120°C. Popis jednotlivých pásov viz Tab. 19 nižšie. ....	73
Obr. 42. Rozklad UV-VIS spektra vzorky PP TB 2/10 140°C. Popis jednotlivých pásov viz Tab. 20 nižšie. ....	74
Obr. 43. Rozklad UV-VIS spektra vzorky PP TB 2/10 160°C. Popis jednotlivých pásov viz Tab. 21 nižšie. ....	75

**ZOZNAM TABULIEK**

Tab. 1. Typy optických spektier[ 5].....	15
Tab. 2. Vlnočty charakteristických vibrácií niektorých väzieb a skupín v infračervenej oblasti[ 2].....	23
Tab. 3. Materiál kyvety v závislosti na vlnočte[ 3].....	25
Tab. 4. Oblasti absorpcie určitých energií svetla (charakterizované vlnovou dĺžkou) a odpovedajúce zafarbenie zlúčeniny.....	32
Tab. 5. Chromofory v ultrafialovej oblasti[ 2].....	40
Tab. 6. Označenie a popis študovaných materiálov na báze orientovaného polypropylénu.....	51
Tab. 7. Vypočítaný stupeň kryštalinity študovaných vzoriek izotermicky orientovaného PP vzorku TB5/10.....	55
Tab. 8. Parametre spektrálnych pásov po rozklade na jednotlivé komponenty.....	61
Tab. 9. Parametre spektrálnych pásov po rozklade na jednotlivé komponenty.....	62
Tab. 10. Parametre spektrálnych pásov po rozklade na jednotlivé komponenty.....	63
Tab. 11. Parametre spektrálnych pásov po rozklade na jednotlivé komponenty.....	64
Tab. 12. Parametre spektrálnych pásov po rozklade na jednotlivé komponenty.....	65
Tab. 13. Parametre spektrálnych pásov po rozklade na jednotlivé komponenty.....	66
Tab. 14. Parametre spektrálnych pásov po rozklade na jednotlivé komponenty.....	67
Tab. 15. Parametre spektrálnych pásov po rozklade na jednotlivé komponenty.....	68
Tab. 16. Parametre spektrálnych pásov po rozklade na jednotlivé komponenty.....	69
Tab. 17. Parametre spektrálnych pásov po rozklade na jednotlivé komponenty.....	70
Tab. 18. Parametre spektrálnych pásov po rozklade na jednotlivé príspevky.....	72
Tab. 19. Parametre spektrálnych pásov po rozklade na jednotlivé príspevky.....	73
Tab. 20. Parametre spektrálnych pásov po rozklade na jednotlivé príspevky.....	74
Tab. 21. Parametre spektrálnych pásov po rozklade na jednotlivé príspevky.....	75

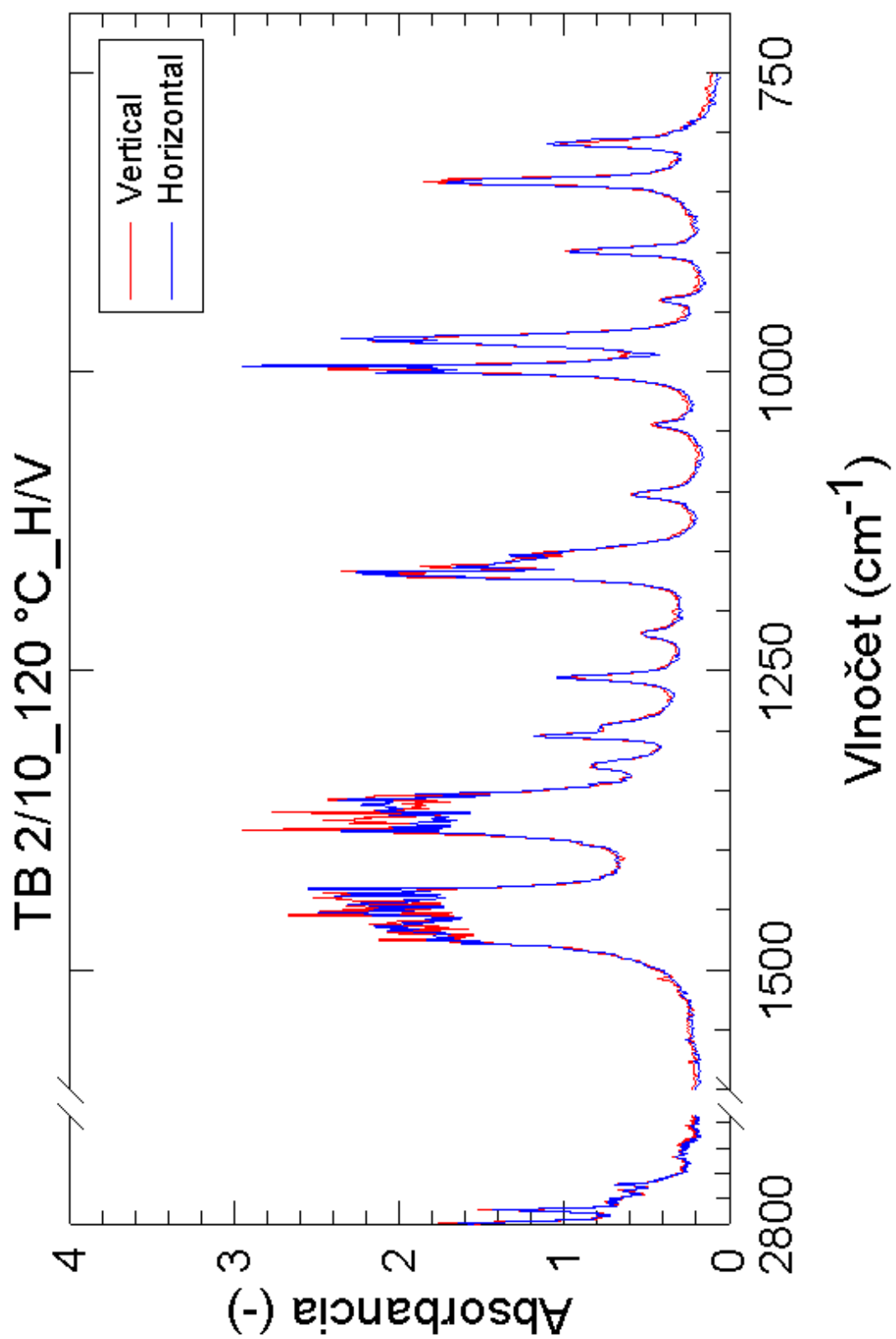
## **ZOZNAM PRÍLOH**

PRÍLOHA P I: NAMERANÉ INFRAČERVENÉ SPEKTRÁ VZORIEK PP TB 2/10

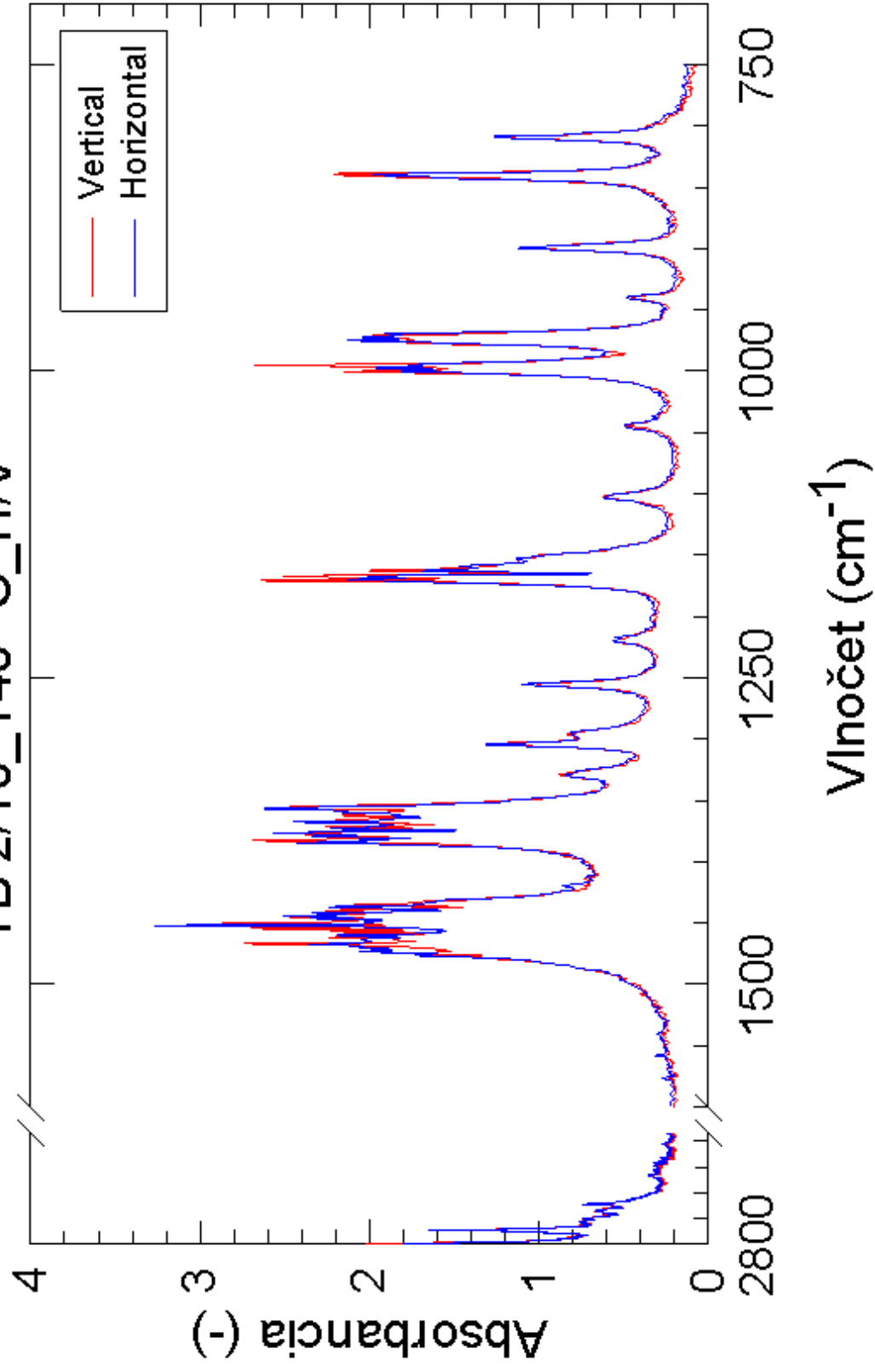
PRÍLOHA P II: NAMERANÉ INFRAČERVENÉ SPEKTRÁ VZORIEK PP TB 5/10

PRÍLOHA P III: NAMERANÉ INFRAČERVENÉ SPEKTRÁ VZORIEK PP TB 8/10

PRÍLOHA P IV: NAMERANÉ UV-VIS SPEKTRÁ VZORIEK PP TB 2/10

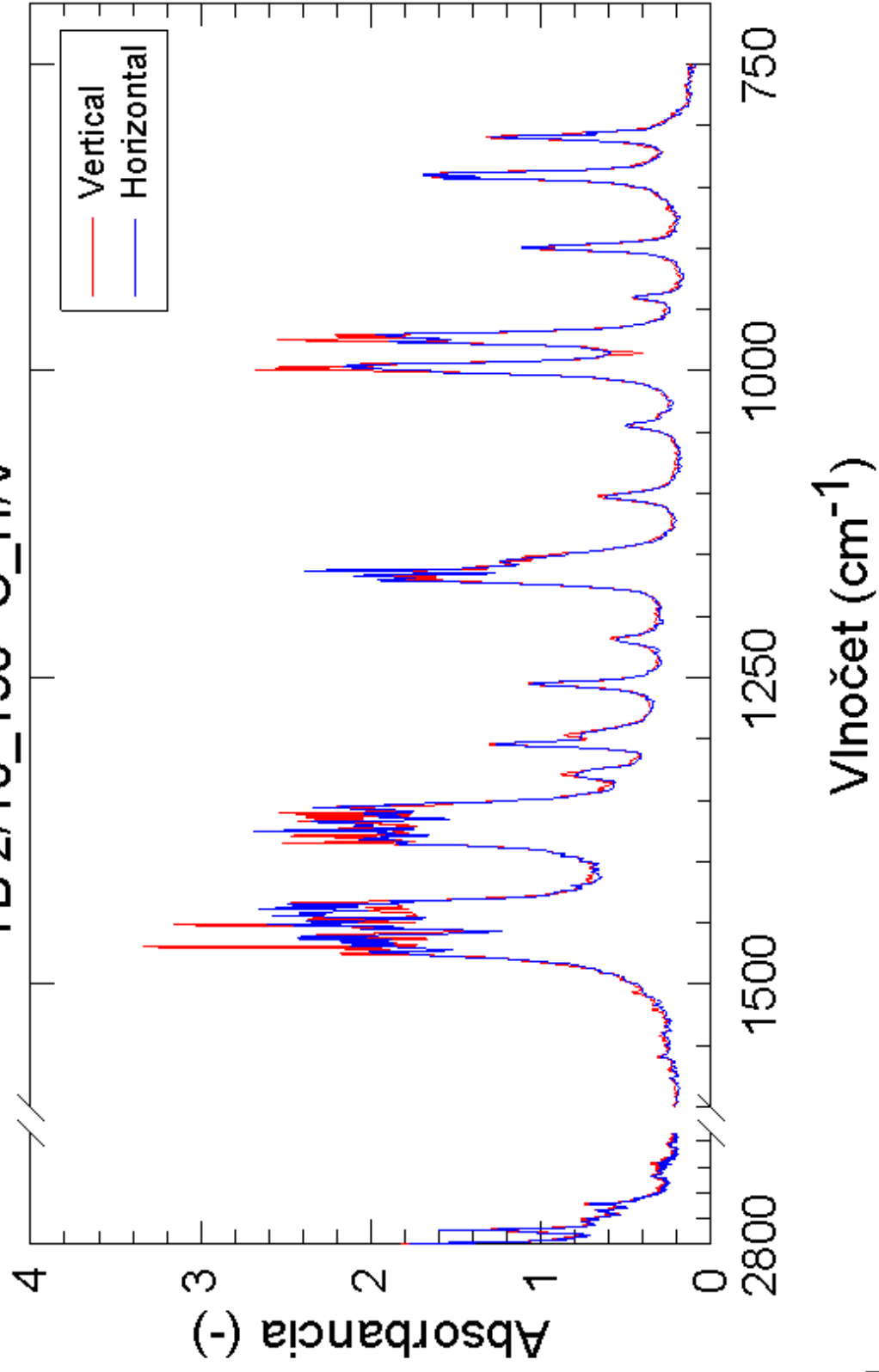


TB 2/10\_140 °C\_HV

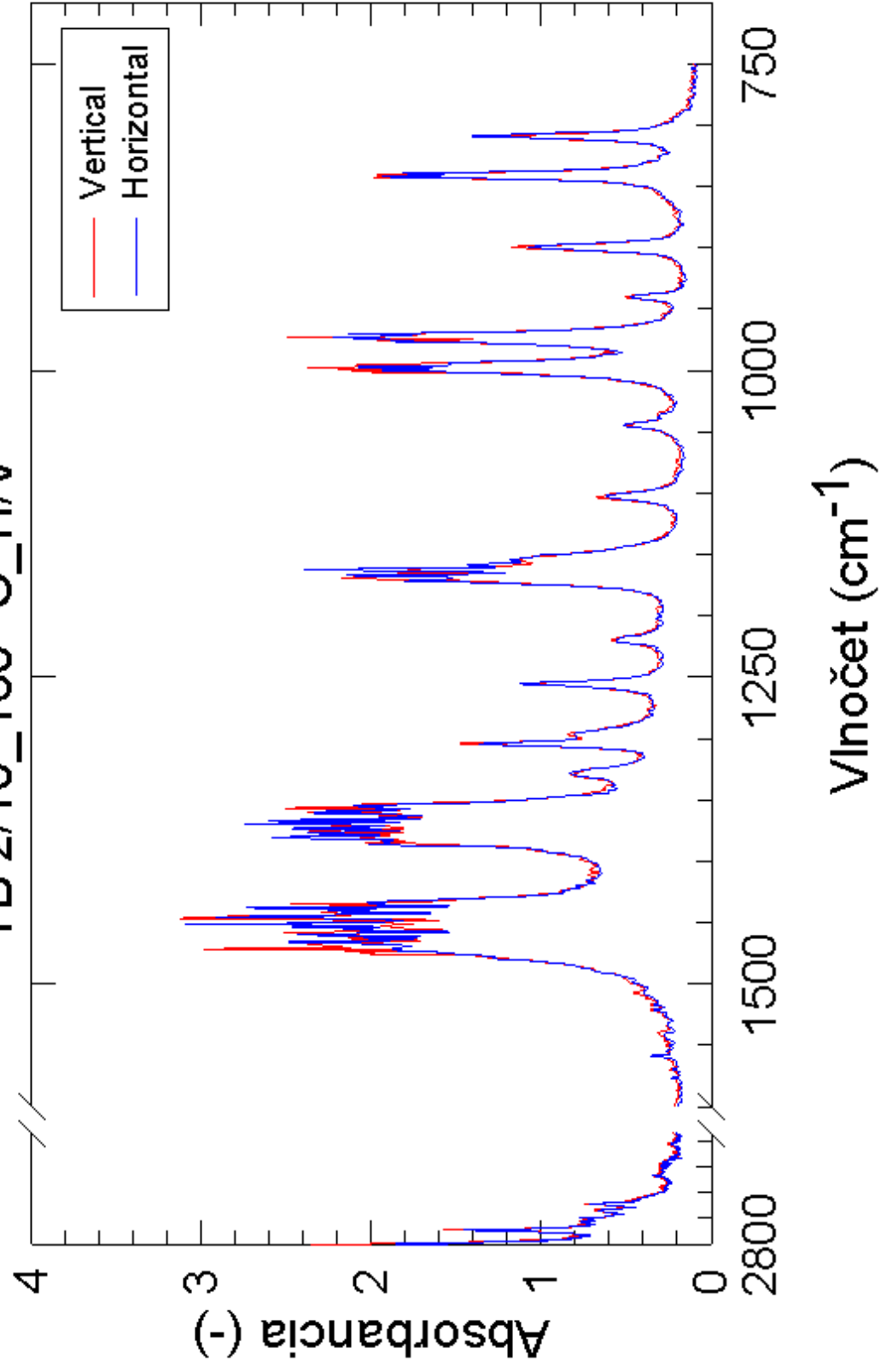




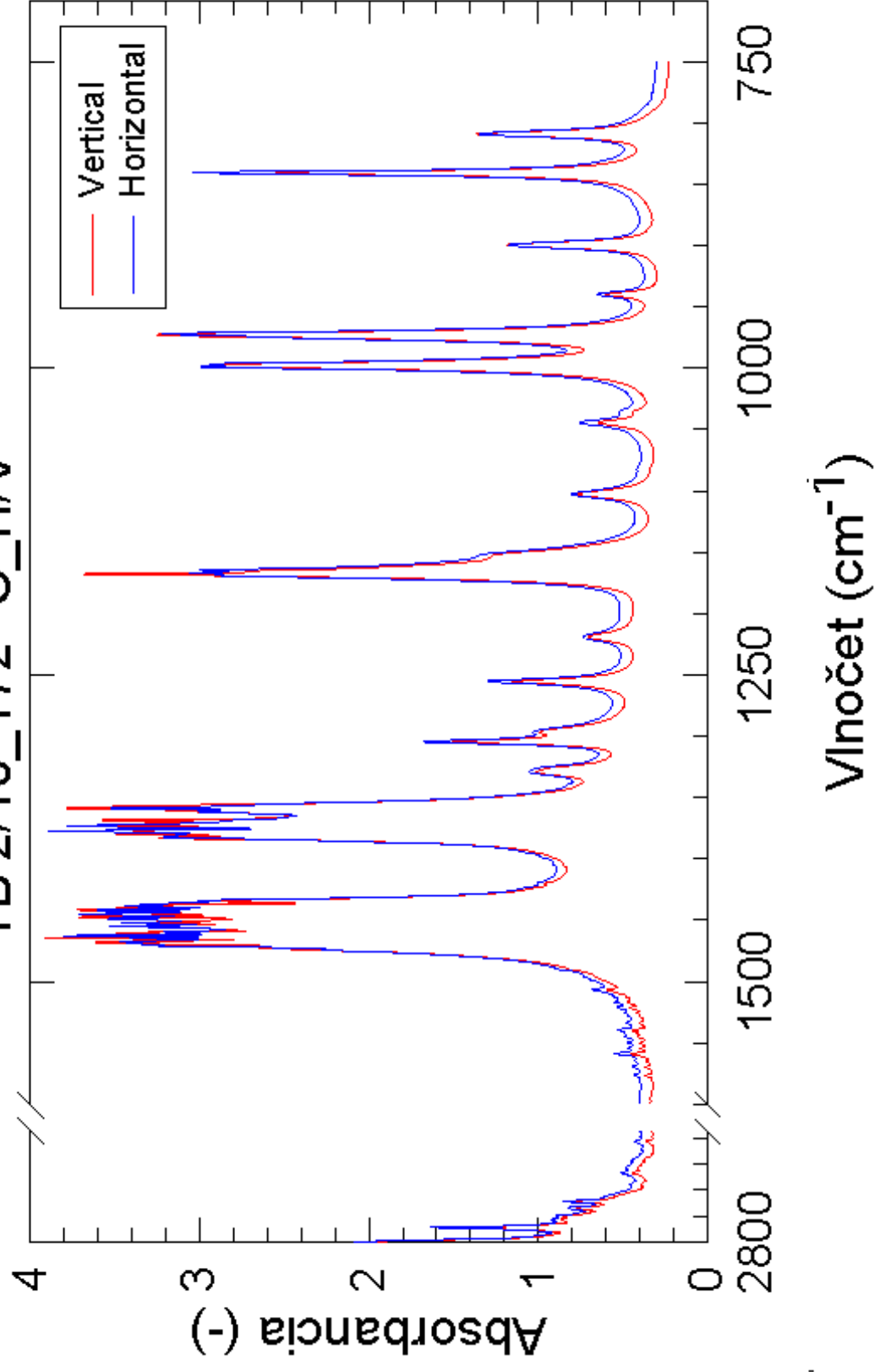
# TB 2/10\_150 °C\_H/V

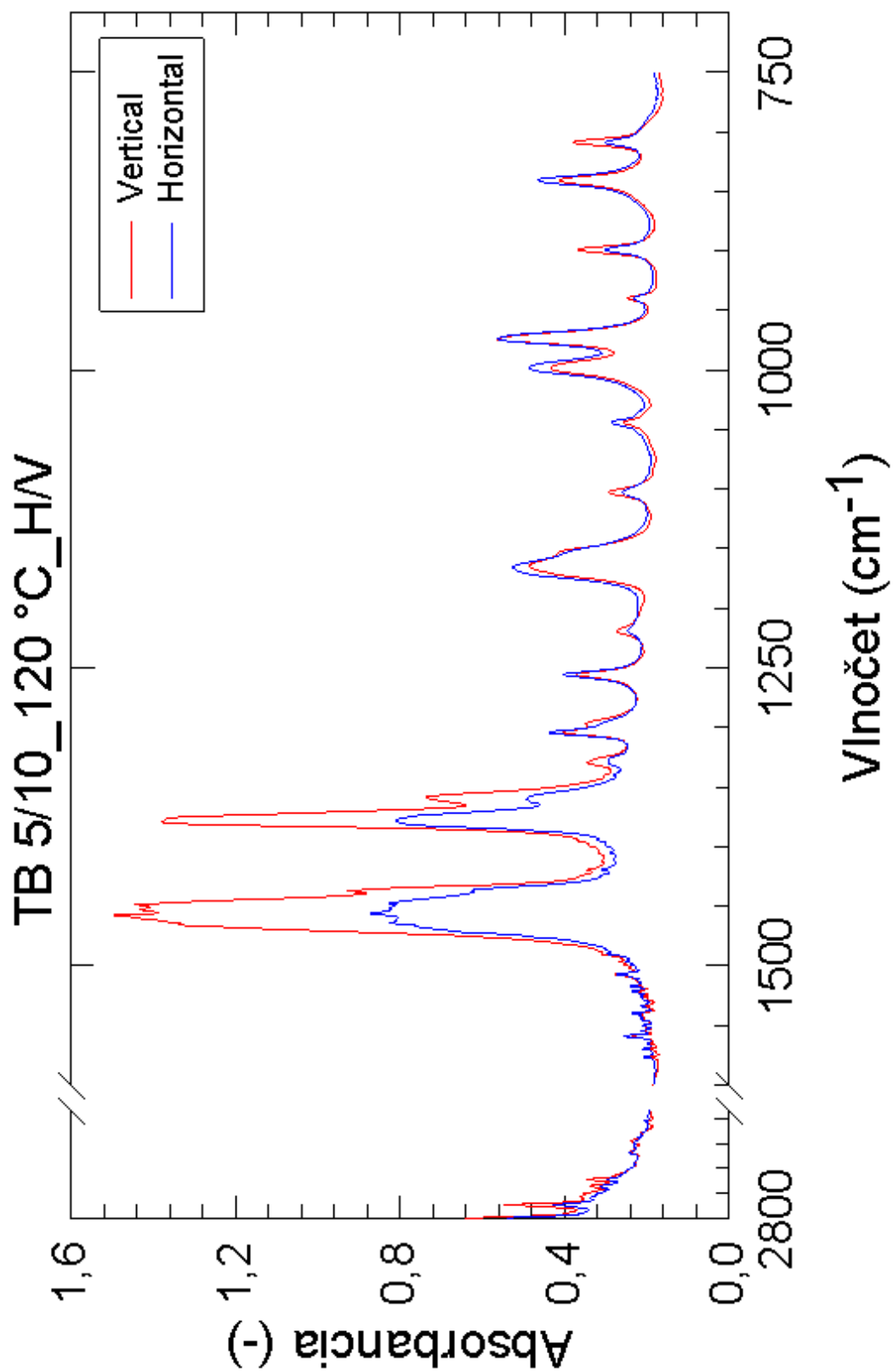


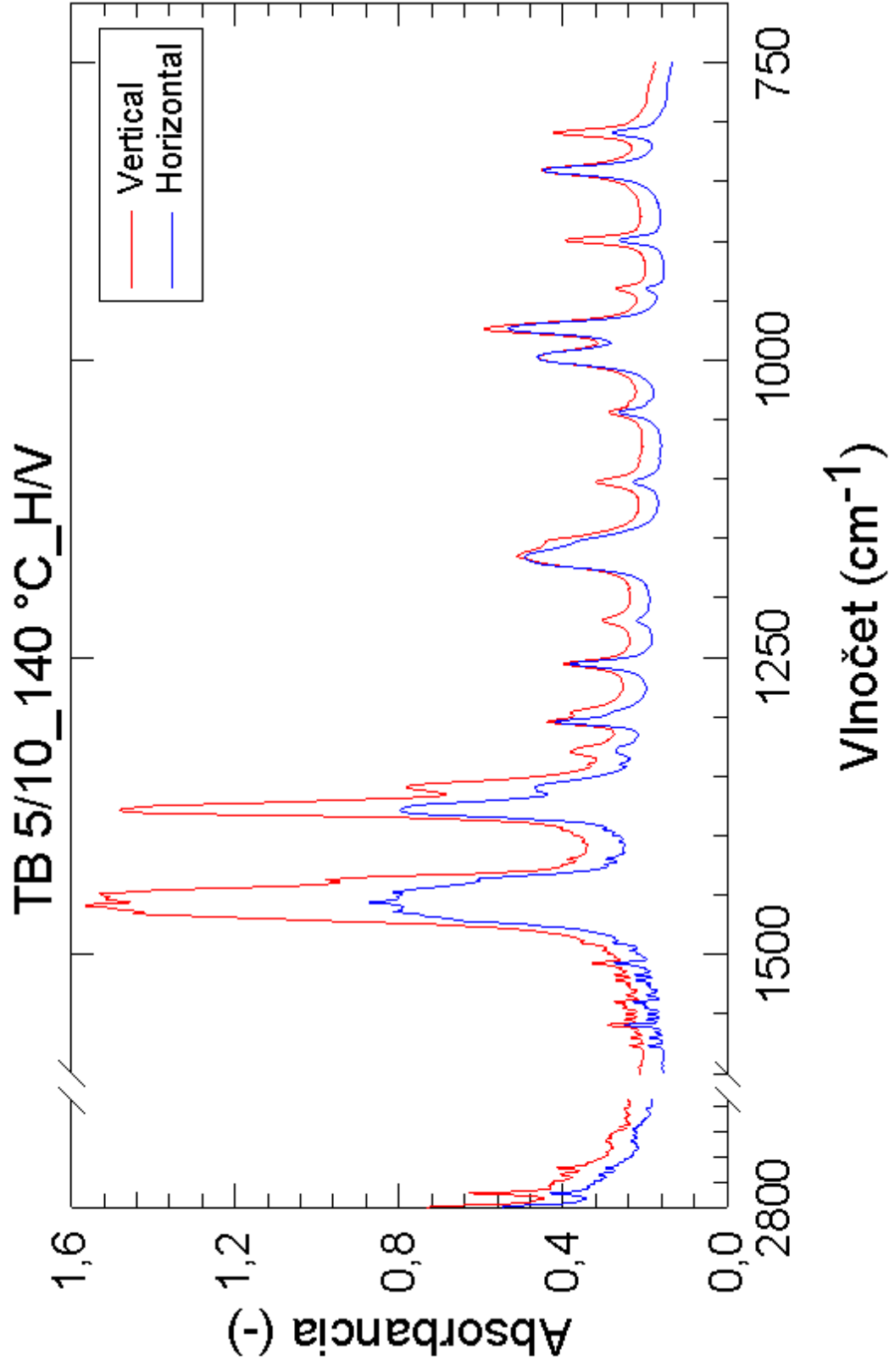
TB 2/10\_160 °C\_H/V



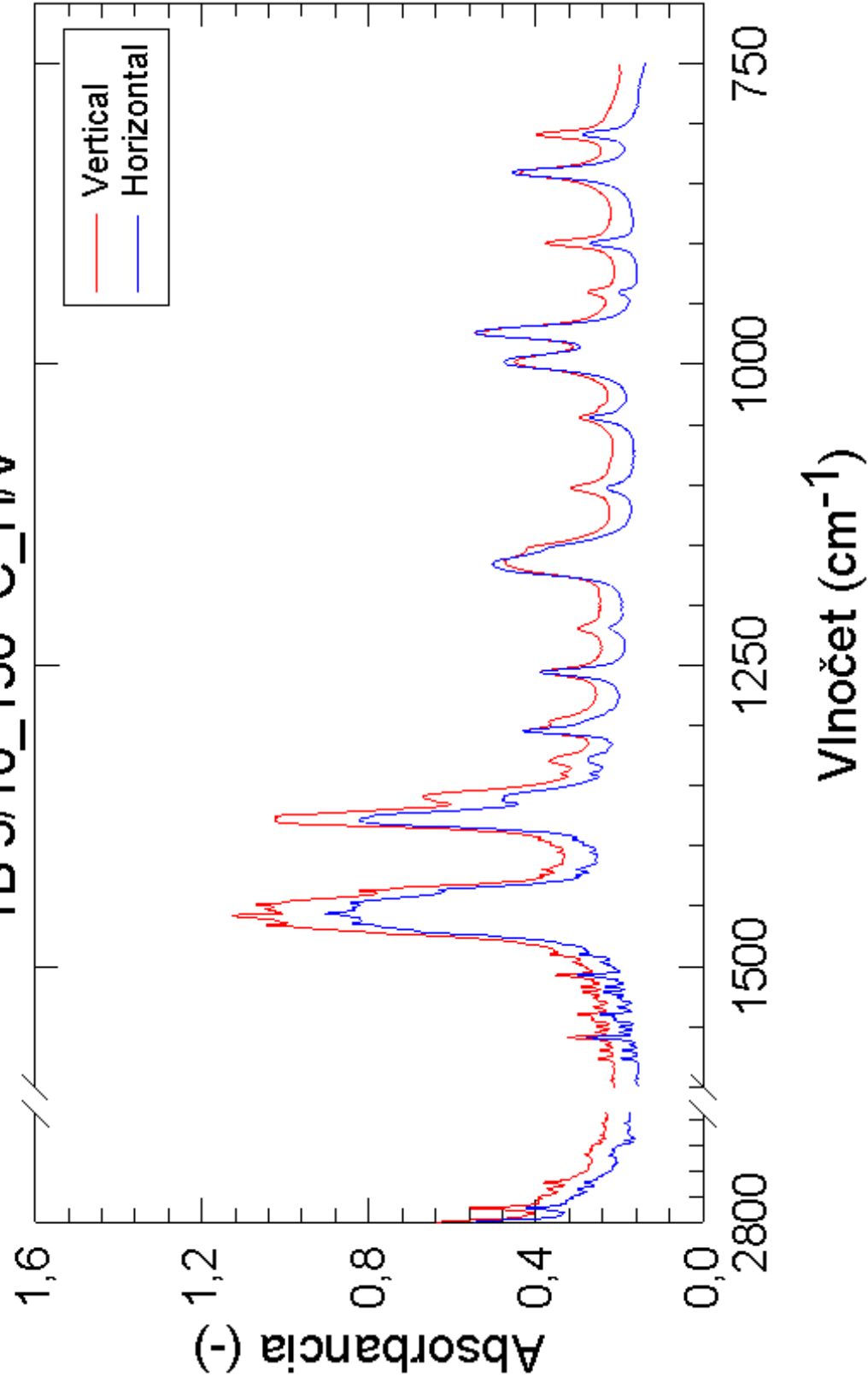
TB 2/10\_172 °C\_H/V



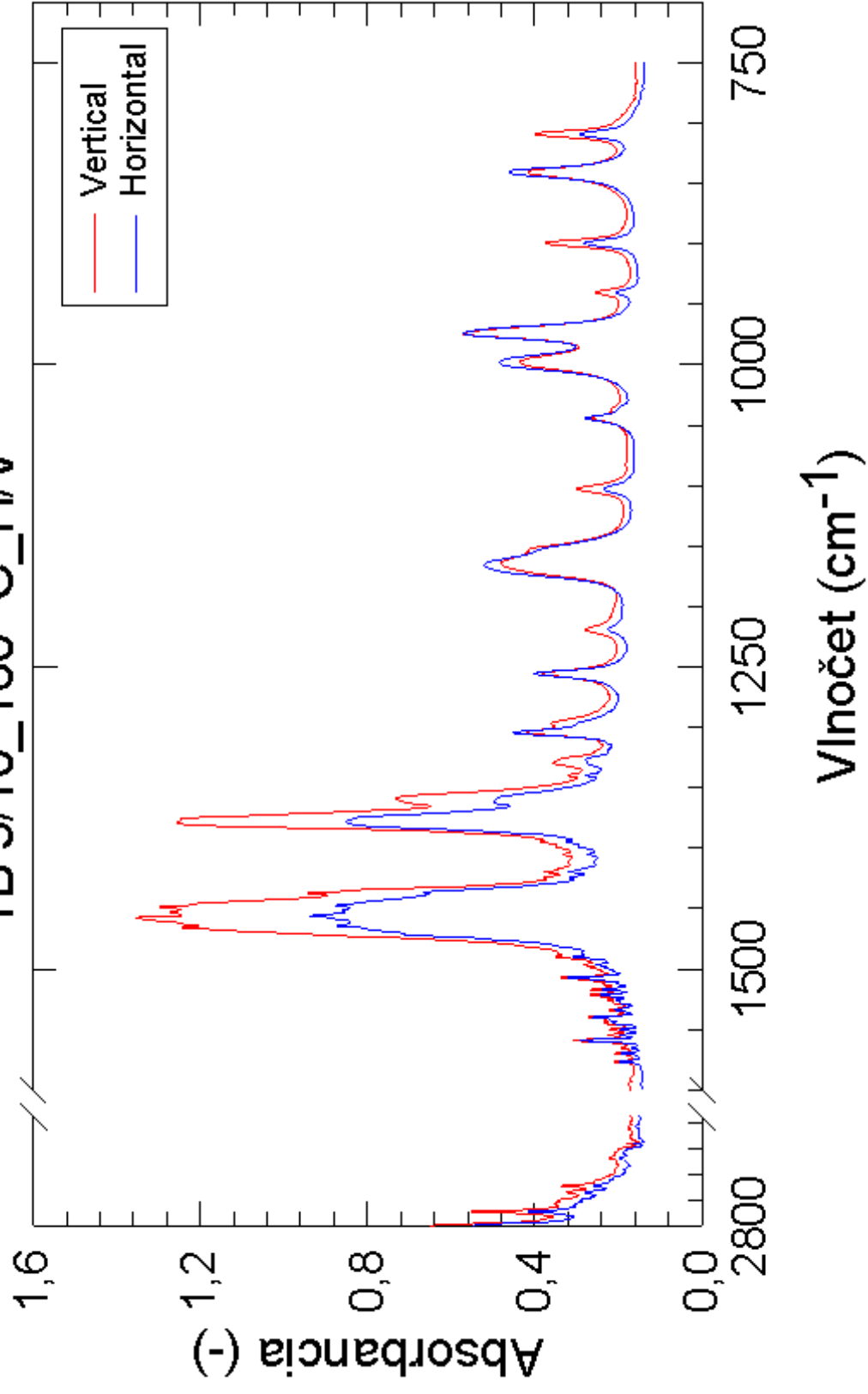




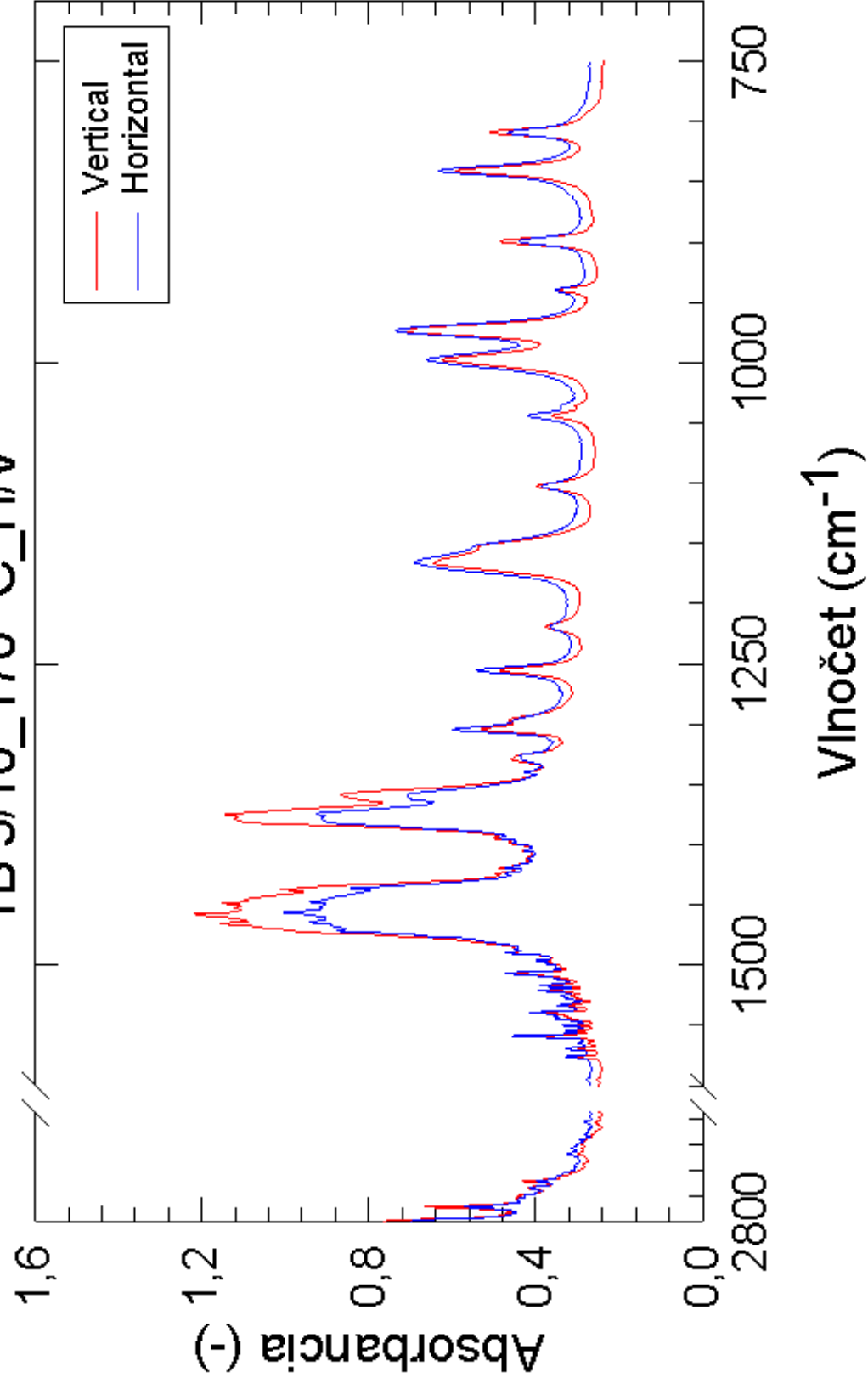
TB 5/10\_150 °C\_H/V



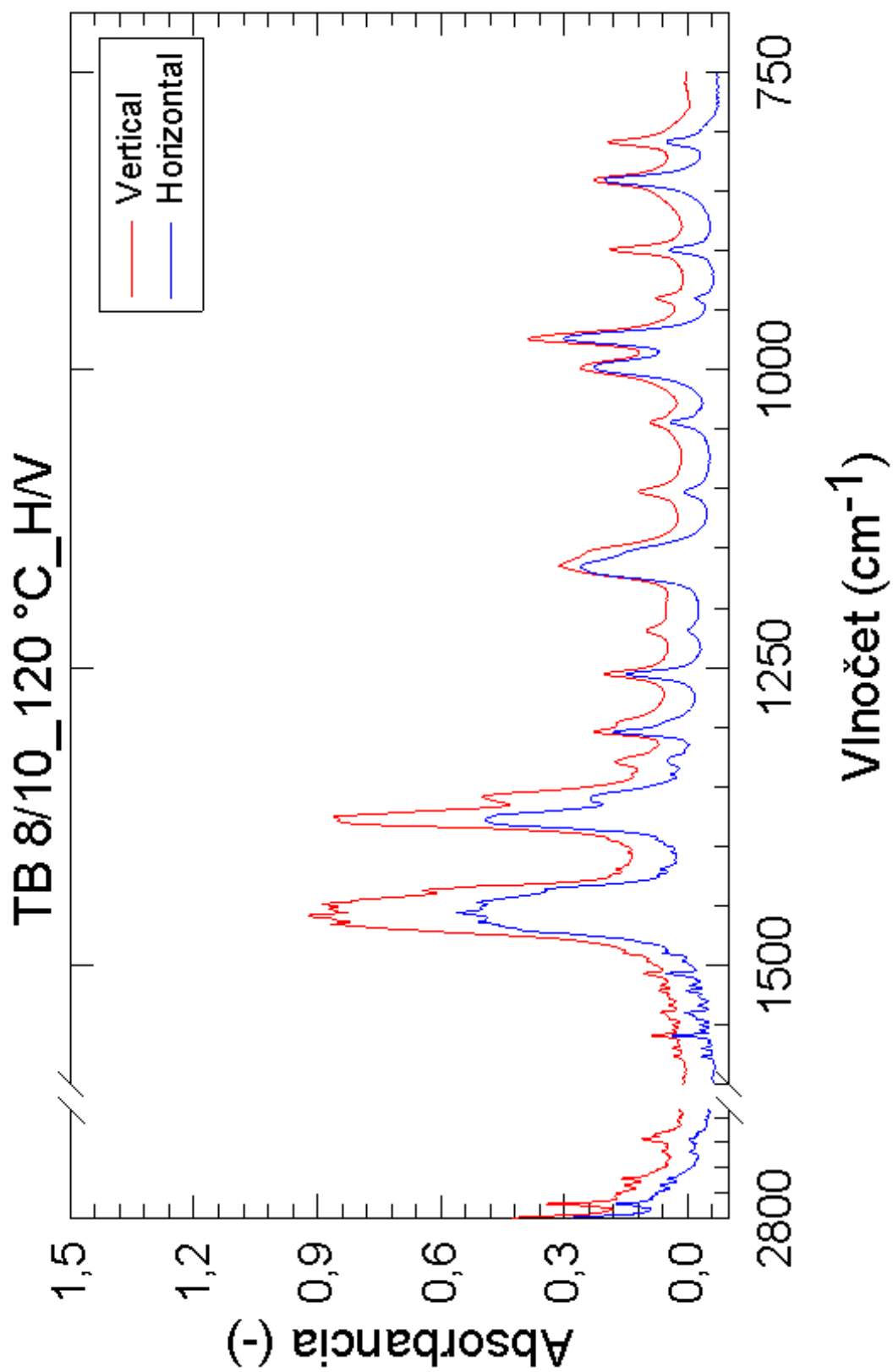
# TB 5/10\_160 °C\_H/V



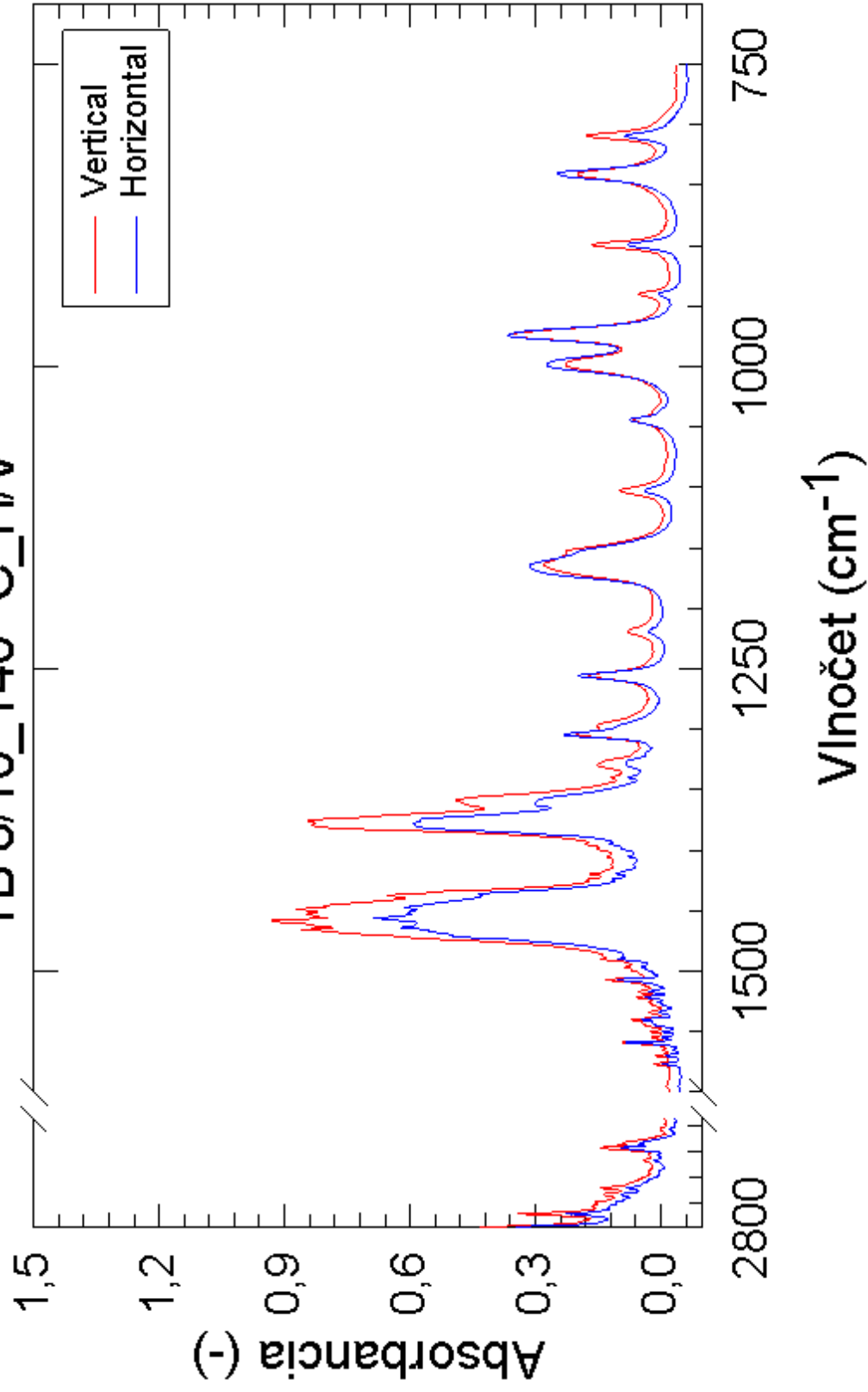
# TB 5/10\_170 °C\_H/V

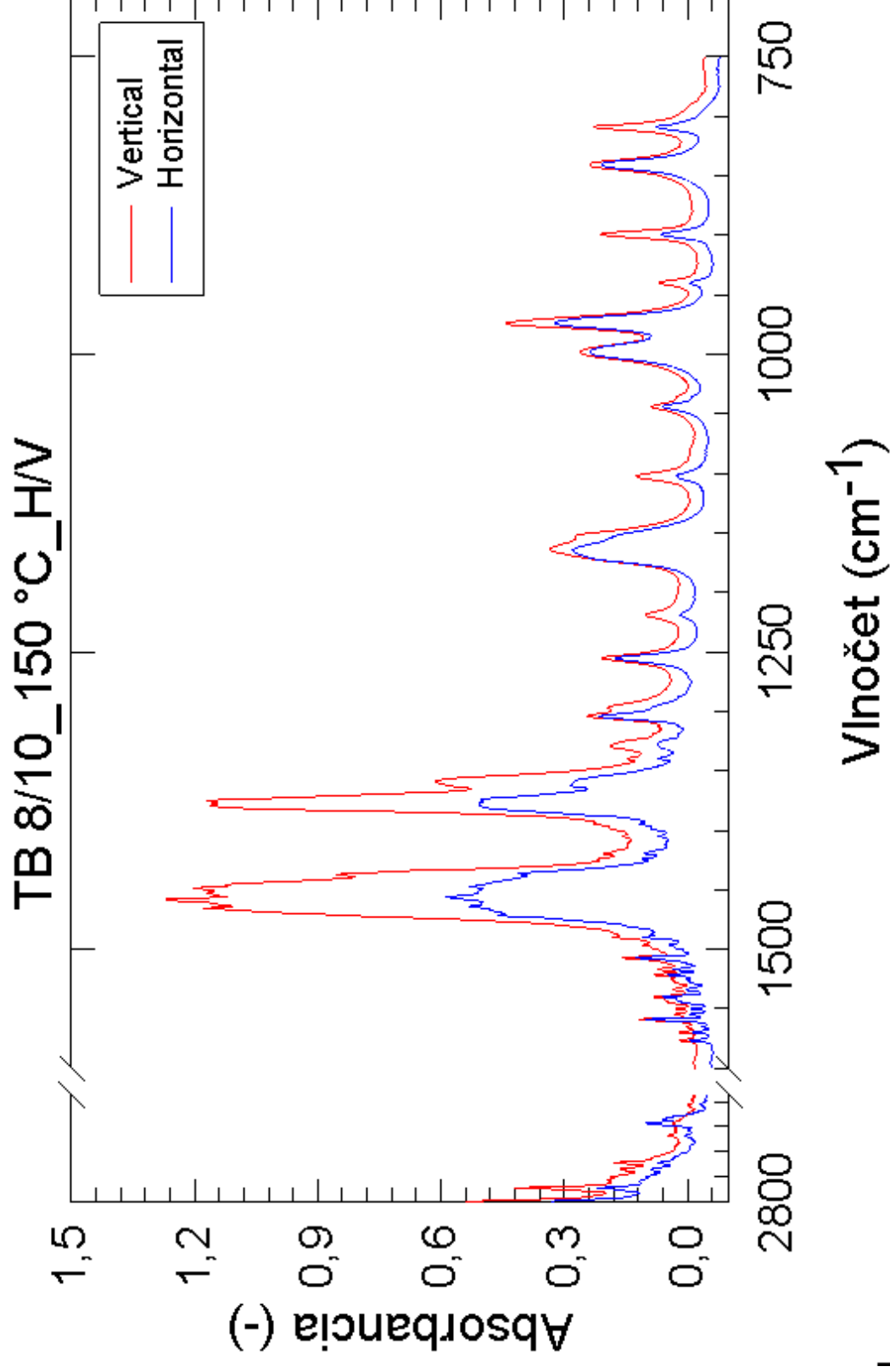




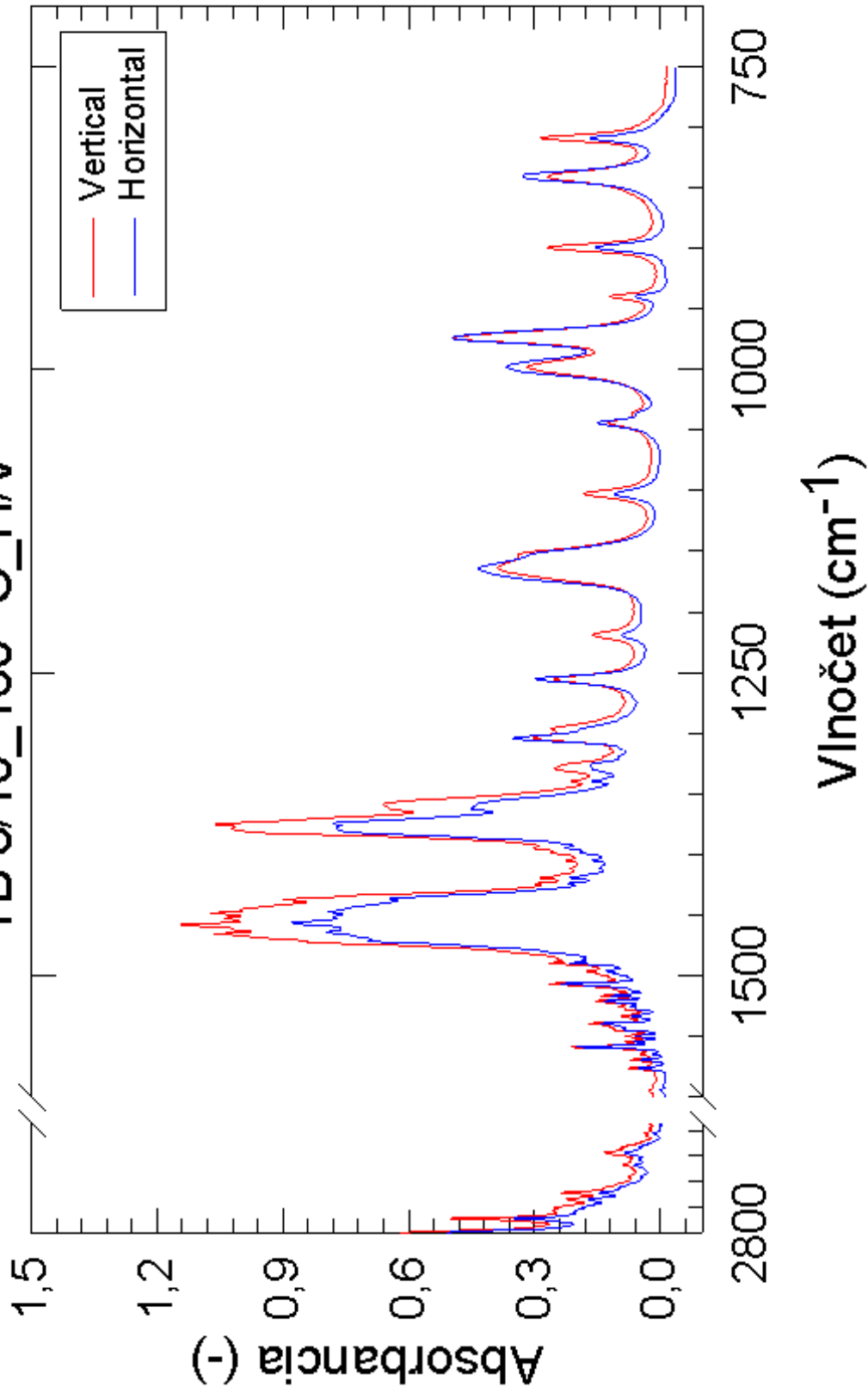


# TB 8/10\_140 °C\_HW

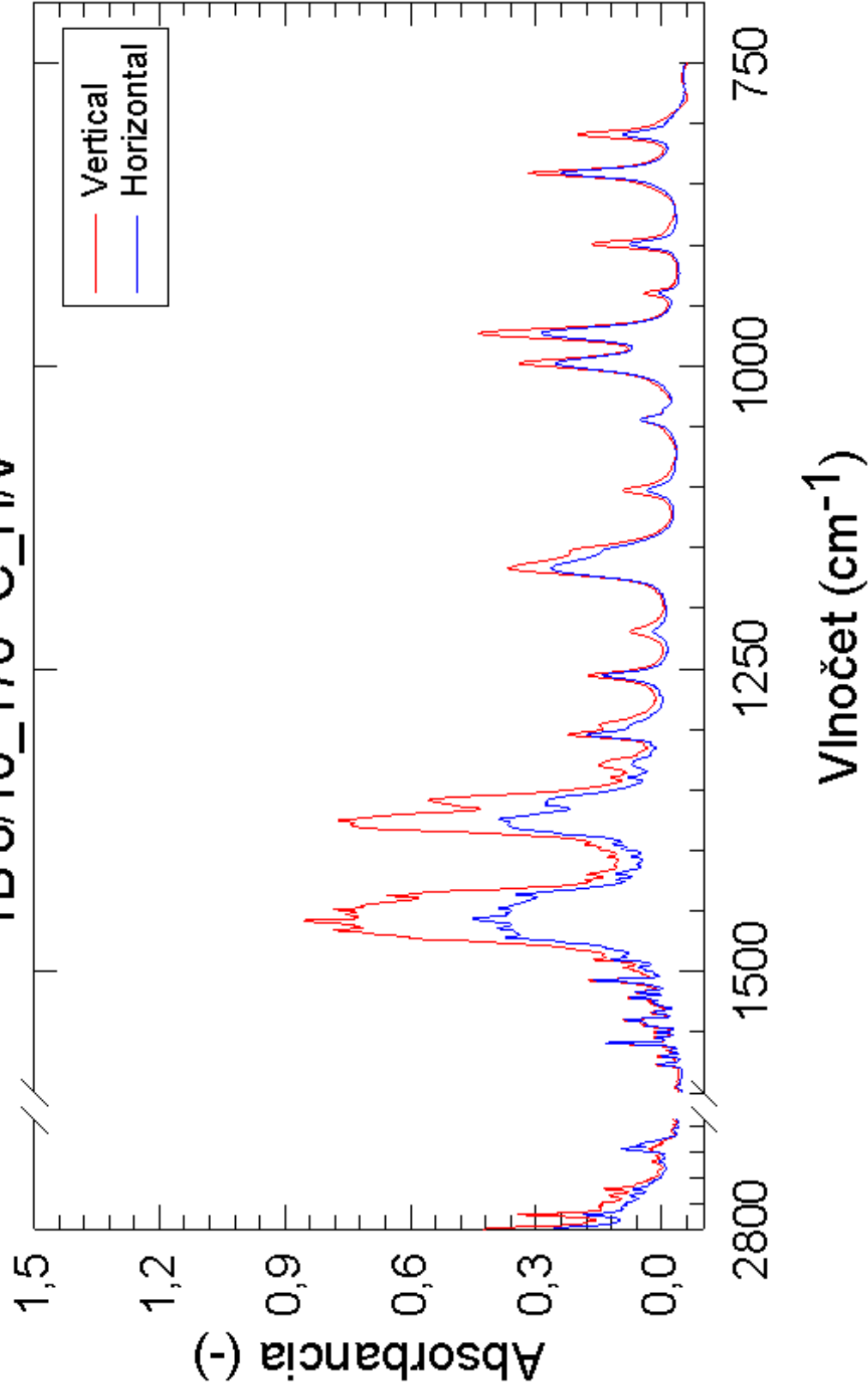




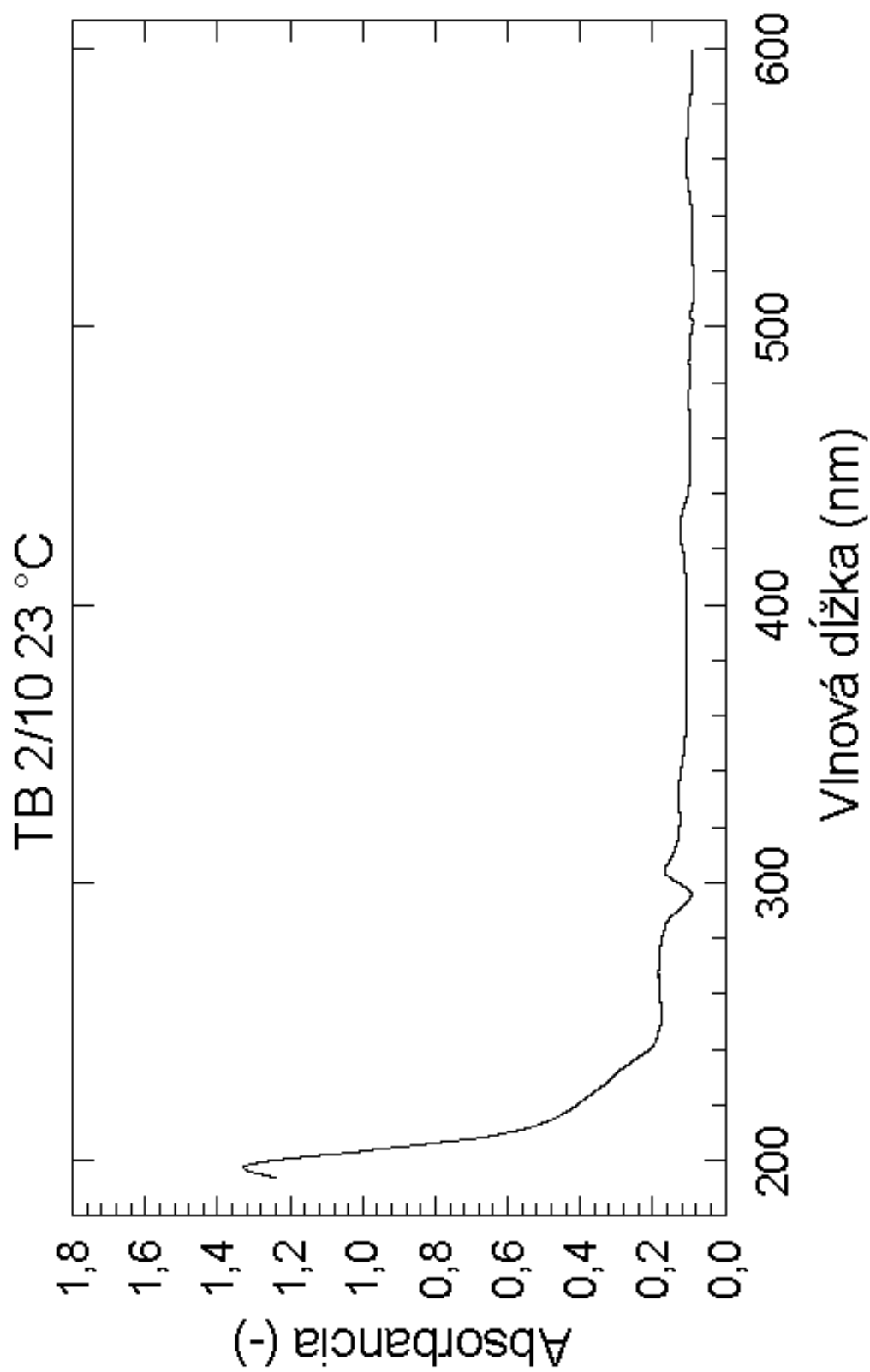
# TB 8/10\_160 °C\_H/V



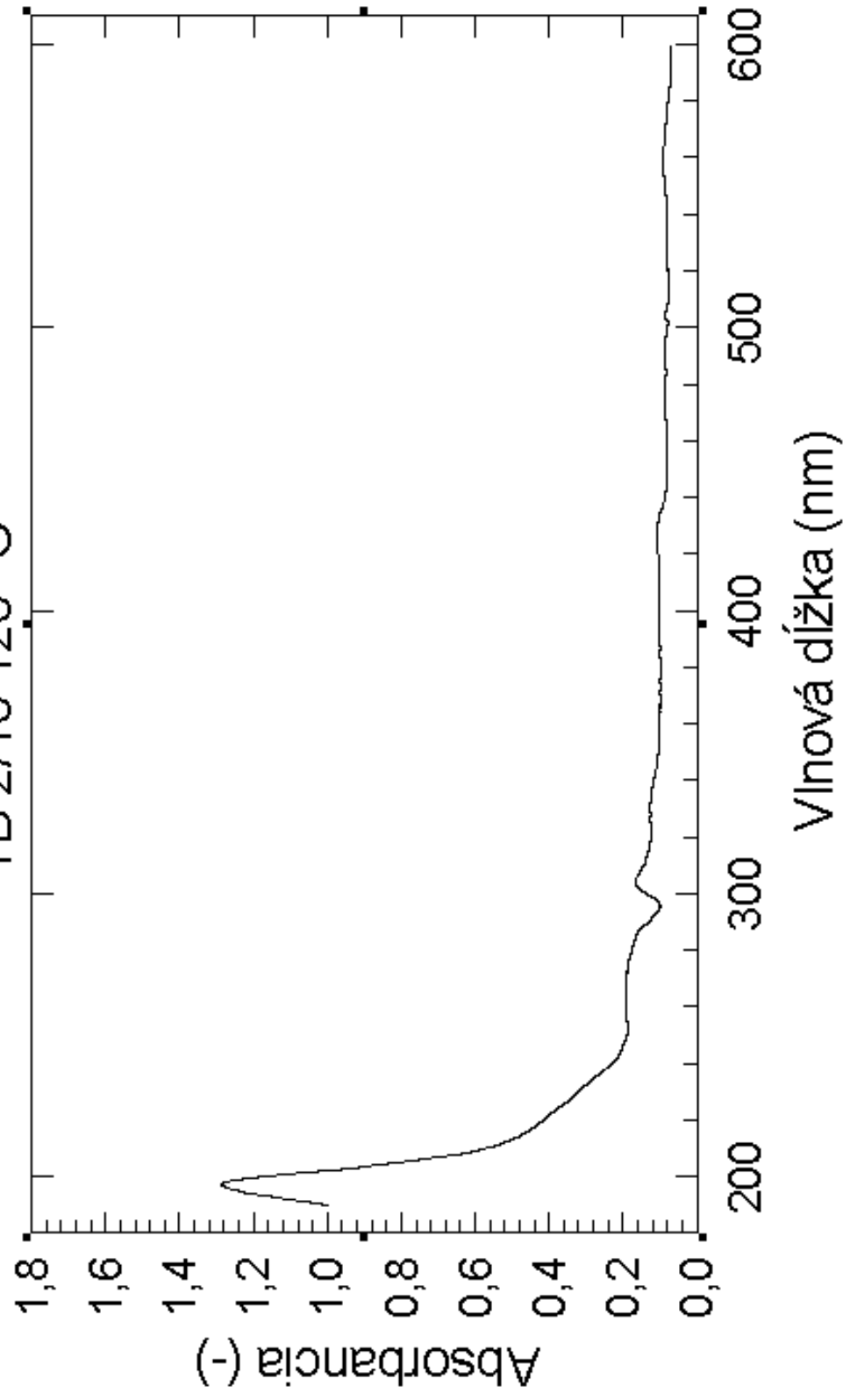
# TB 8/10\_170 °C\_HV



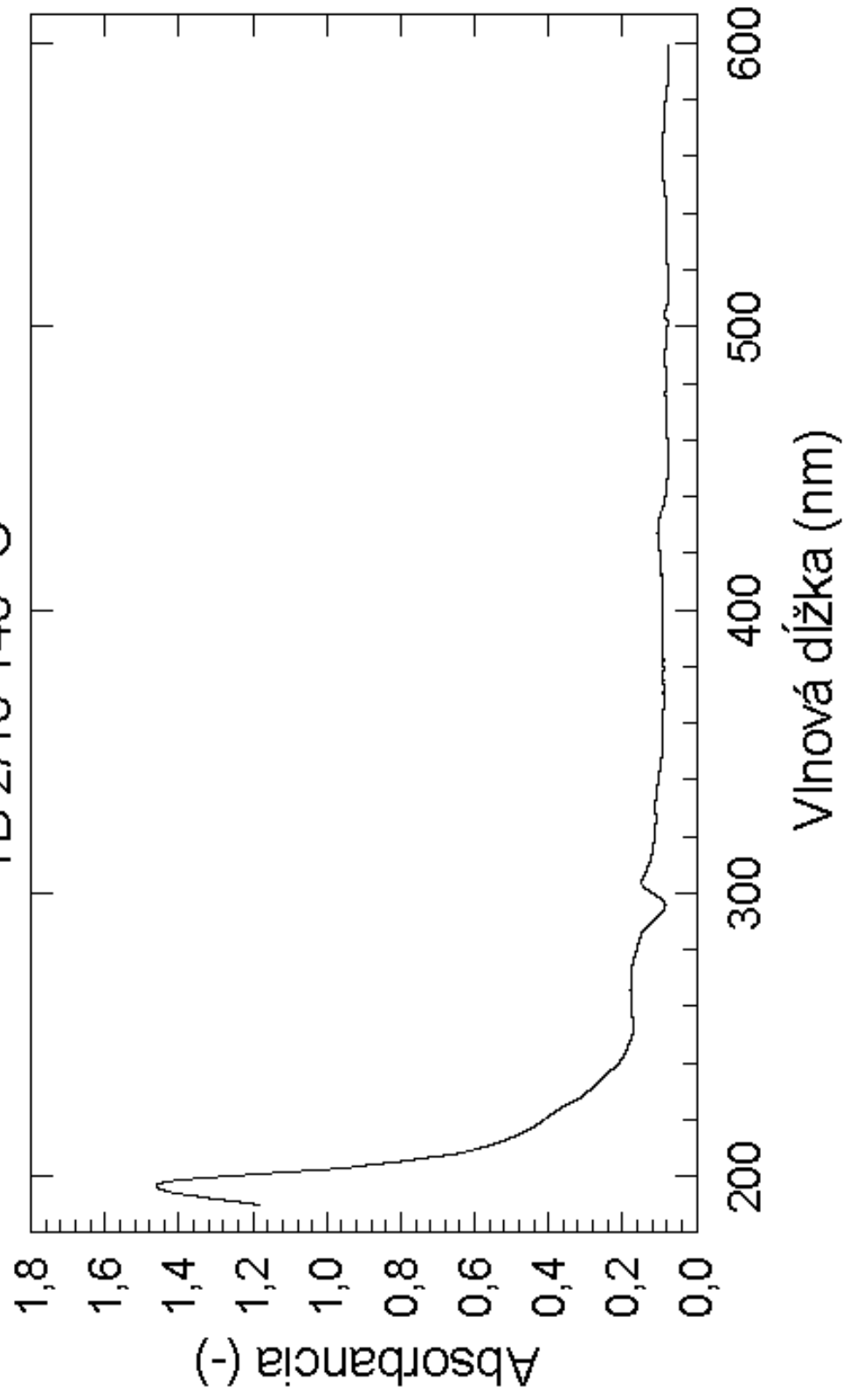
PRÍLOHA P IV: NAMERANÉ UV-VIS SPEKTRÁ VZORIEK PP TB 2/10



TB 2/10 120 °C

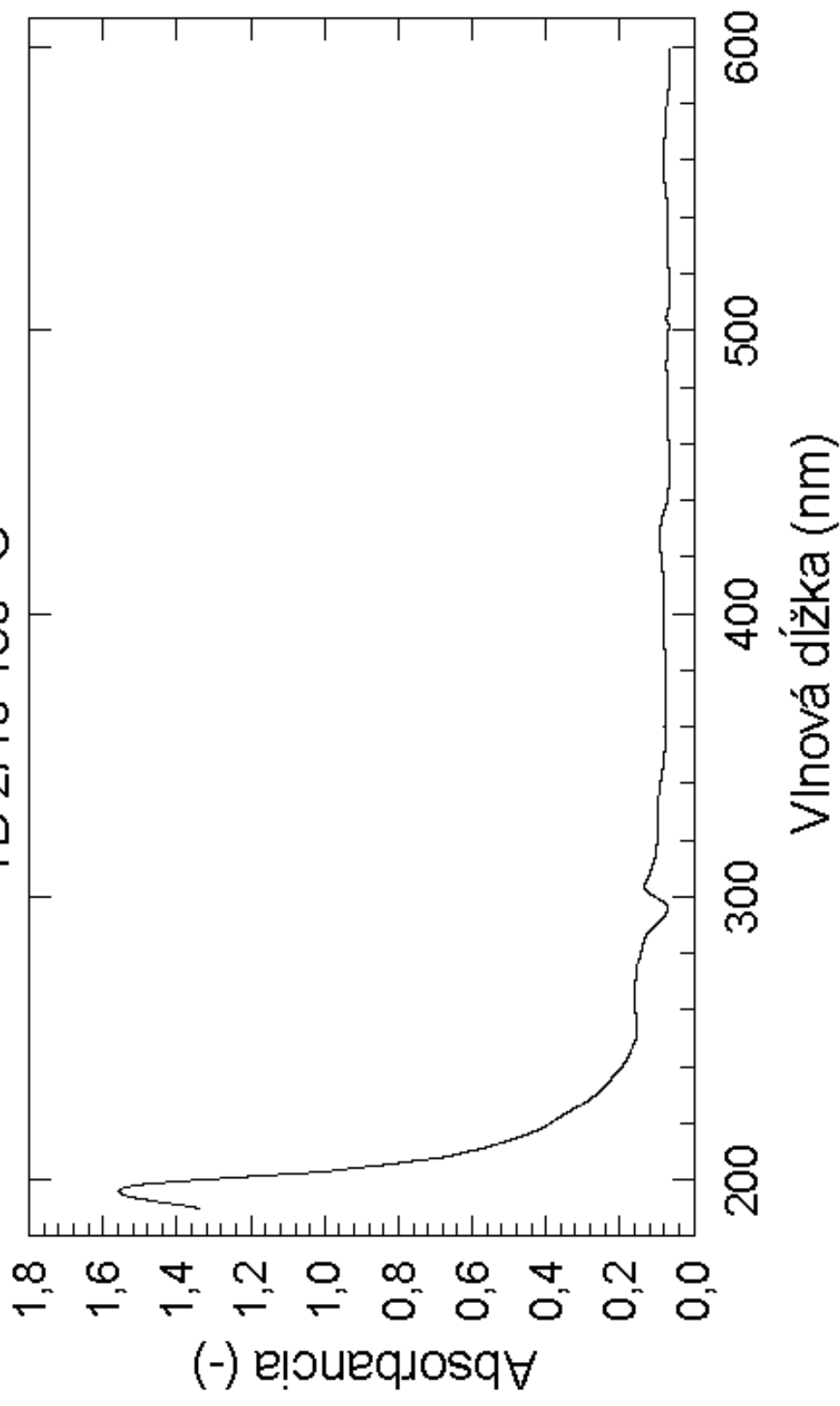


TB 2/10 140 °C





TB 2/10 150 °C



TB 2/10 160 °C

