

# UV Vytvrzování rektoplastů

Bc. Dorota Adamiková

---

Diplomová práce  
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2014/2015

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Dorota Adamiková**  
Osobní číslo: **T12878**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**  
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **UV vytvrzování reaktoplastů**

Zásady pro vypracování:

- 1) Vypracujte literární řešení na zadané téma
- 2) Vyberte vhodné suroviny pro přípravu UV tvrditelných systémů na bázi nenasycených polyesterů
- 3) Z vybraných surovin připravte vzorky UV vytvrzováním
- 4) Na základě vlastností vzorků posudte kvalitu vytvrzení
- 5) Vyhodnoťte a diskutujte dosažené výsledky

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Jančár, J. Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů. 1. vydání Brno: FCH VUT v Brně, 2004. 194s. ISBN 80-214-2443-5.

[www.fch.vutbr.cz/media/docs/VZ2004.pdf](http://www.fch.vutbr.cz/media/docs/VZ2004.pdf)

2. Kompozity <http://www.volny.cz/zkorinek>

3. Časopisecké publikace dostupné v databázích prostřednictvím knihovny UTB

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Simona Mrkvičková, Ph.D.**  
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **16. ledna 2015**

Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2015**

Ve Zlíně dne 2. března 2015

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




  
Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## 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 8.5.2015

  
.....

<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 nevýdělečně 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 vzdělávacímu 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). Odpírá-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**

Diplomová práce se zabývá způsobem vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic pomocí UV záření. UV vytvrzování nebylo použito pouze pro vytvrzení polymerní matrice, ale byly provedeny experimenty se sklem vyztuženou matricí. Na připravených vzorcích byla snaha o posouzení kvality vytvrzení v závislosti na délce ozáření a také byly srovnávány UV vzorky s laminátem vytvrzeným při normální teplotě za pomoci urychlovače a peroxidu.

Klíčová slova: UV, vytvrzování, termosety, nenasycené polyesterové pryskyřice.

## **ABSTRACT**

This thesis deals with method curing of unsaturated polyester resin with UV radiation. UV curing wasn't used only for curing the resin, but also for experiments with glass-reinforced resin. On prepared samples were measured quality of curing with dependence on radiation lenght and compared laminate cured by UV radiation and laminate cured by hardener and laboratoř temperature.

Key words: UV, curing, termosets, unsaturated polyester resin.

## Poděkování

Chtěla bych poděkovat vedoucí své diplomové práce, Ing. Simoně Mrkvičkové, Ph.D. za odborné rady a čas, který mi věnovala. Také doc. Ing. Jiřímu Maláčovi, Csc. za pomoc při měření na diplomovou práci. Zároveň chci poděkovat své rodině a blízkým za trpělivost během mého studia, i při psaní této práce.

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

## **OBSAH**

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I.11</b>	
<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 NENASYCENÉ POLYESTEROVÉ PRYSKYŘICE (UP)</b> .....	<b>12</b>
<b>1.1 HISTORIE</b> .....	<b>12</b>
<b>1.2 NENASYCENÉ POLYESTEROVÉ PRYSKYŘICE</b> .....	<b>12</b>
<b>1.3 PŘÍPRAVA UP</b> .....	<b>12</b>
1.3.1 REAKČNÍ SCHÉMA .....	13
1.3.2 SLOŽKY URČENÉ K VÝROBĚ NENASYCENÝCH POLYESTEROVÝCH PRYSKYŘIC .....	14
<b>1.4 VYTVRZOVÁNÍ</b> .....	<b>17</b>
1.4.1 ZPŮSOBY VYTVRZOVÁNÍ .....	17
1.4.2 PŘÍDAVNÉ LÁTKY .....	21
<b>1.5 POUŽITÍ</b> .....	<b>22</b>
1.5.1 DEKORACE .....	22
1.5.2 POLYESTEROVÝ BETON .....	23
1.5.3 VYZTUŽENÉ MATERIÁLY .....	23
1.5.4 POTAHOVÁNÍ.....	23
<b>2 VYTVRZOVÁNÍ POMOCÍ UV ZÁŘENÍ</b> .....	<b>24</b>
<b>2.1 PRINCIP UV VYTVRZOVÁNÍ</b> .....	<b>24</b>
2.1.1 KINETIKA UV VYTVRZOVÁNÍ.....	24
<b>2.2 UV ZÁŘENÍ</b> .....	<b>25</b>
2.2.1 UV- A .....	26
2.2.2 UV- B .....	26
2.2.3 UV- C .....	26
<b>2.3 POUŽITÍ</b> .....	<b>27</b>
2.3.1 MOŽNOST POUŽITÍ NA LAMINÁTY .....	27
<b>3 UV LAMPY</b> .....	<b>28</b>
<b>4 METODY HODNOCENÍ KVALITY VYTVRZENÍ</b> .....	<b>29</b>
<b>4.1 DSC</b> .....	<b>29</b>
<b>4.2 DMA</b> .....	<b>29</b>
<b>4.3 FTIR</b> .....	<b>31</b>
<b>4.4 DIELEKTRICKÁ ANALÝZA</b> .....	<b>31</b>
<b>PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>32</b>
<b>5 CÍLE EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE</b> .....	<b>33</b>
<b>6 CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH MATERIÁLŮ</b> .....	<b>34</b>
<b>6.1 POLYLITE 33406 – 00</b> .....	<b>34</b>
<b>6.2 IRGACURE 2022</b> .....	<b>34</b>
<b>6.3 IRGACURE 819</b> .....	<b>35</b>
<b>6.4 URYCHLOVAČ ACCELERATOR 963</b> .....	<b>35</b>
<b>6.5 PEROXID CUROX M312</b> .....	<b>36</b>



<b>6.6</b>	<b>SKELNÉ ROHOŽE .....</b>	<b>36</b>
<b>7</b>	<b>PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ .....</b>	<b>37</b>
<b>7.1</b>	<b>VZORKY VYTVRZENÝCH LAMINÁTŮ .....</b>	<b>38</b>
<b>8</b>	<b>ZKOUŠKY VLASTNOSTÍ MATERIÁLŮ .....</b>	<b>42</b>
<b>8.1</b>	<b>ZKOUŠKA TVRDOSTI .....</b>	<b>42</b>
<b>8.2</b>	<b>DMA .....</b>	<b>43</b>
<b>9</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSE .....</b>	<b>47</b>
<b>9.1</b>	<b>VYHODNOCENÍ PRYSKYŘIC A .....</b>	<b>47</b>
9.1.1	VYHODNOCENÍ TVRDOSTI PRYSKYŘIC A .....	47
9.1.2	VYHODNOCENÍ DMA PRYSKYŘIC A .....	49
<b>9.2</b>	<b>VYHODNOCENÍ PRYSKYŘIC B.....</b>	<b>54</b>
9.2.1	VYHODNOCENÍ TVRDOSTI PRYSKYŘIC B .....	54
9.2.2	VYHODNOCENÍ DMA PRYSKYŘIC B.....	56
<b>9.3</b>	<b>VYHODNOCENÍ VZORKŮ LAMINÁTŮ ZE SMĚSI A (OZN. LA).....</b>	<b>61</b>
9.3.1	VÝSLEDKY TVRDOSTI LAMINÁTŮ LA .....	61
9.3.2	VÝSLEDKY MĚŘENÍ DMA PRO VZORKY LAMINÁTŮ ZE SMĚSI A (OZN. LA) .....	63
<b>9.4</b>	<b>VYHODNOCENÍ LAMINÁTŮ LB.....</b>	<b>68</b>
9.4.1	VYHODNOCENÍ TVRDOSTI LAMINÁTŮ LB .....	68
9.4.2	VYHODNOCENÍ DMA LAMINÁTŮ LB .....	70
<b>10</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>76</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>77</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>80</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>81</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>84</b>

## ÚVOD

UV vytvrzování je sice poměrně dlouho známý a používaný způsob, ale v poslední době získává stále více na popularitě. Tento způsob samozřejmě sebou přináší oproti tradičním metodám řadu výhod, ale i nevýhod. Zvyšující zájem o tuto technologii je zejména spojen s rychlostí vytvrzování v řádech několika sekund, možnost vytvrzení tzv. „na povel“. Dále jeho nespornou výhodou je možnost jednosložkového systému s téměř neomezenou životností, samozřejmě v případě zabránění přístupu světla.

Dalším důvodem pro rostoucí zájem je zvyšující se důraz na životní prostředí při výrobě produktů z polymerních materiálů. Při UV vytvrzování v poměrně krátké době po prvním kontaktu světelného paprsku s materiálem dochází k vytvoření zesíťované povrchové vrstvy a ta brání odpařování styrenu do okolí. Tento fakt ovšem v sobě nese tu nevýhodu, že styren, který se nedostane ven je tlačěn dolů k formě, kde může dojít ke vzniku bublinek, prohlubní a obecně zhoršení kvality povrchu. UV vytvrzování probíhá od povrchu směrem dovnitř a je samozřejmě limitováno propustností již vytvrzené vrstvy pro UV záření. Proto je tato metoda omezená pouze na tenké vrstvy. S tímto faktem souvisí i aplikace. Používá se nejčastěji pro vytvrzování nátěrových hmot a povlaků, například v nábytkářství, dále při vytvrzování inkoustů v tiskárnách, při výrobě CD, k vytvrzování lepidel apod. Tyto aplikace mají společné to, že se vždy jedná o velmi tenkou vytvrzovanou vrstvu v řádech několika setin až desetin mm.

V zahraničí, zejména v USA byly v poslední době prováděny pokusy s použitím UV vytvrzování pro kompozitní materiály i s větší tloušťkou řádově několik mm. Tento fakt nás zaujal natolik, že jsme se rozhodli zabývat se touto problematikou a vyzkoušet možnost UV vytvrzení polyesterové matrice vyztužené skelnou rohoží.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

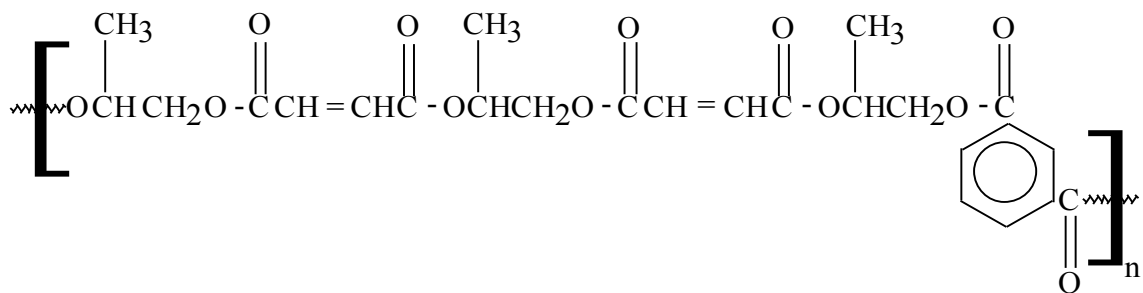
# 1 NENASYCENÉ POLYESTEROVÉ PRYSKYŘICE (UP)

## 1.1 Historie

Vynálezcem nenasyčených polyesterových pryskyřic byl Carleton Ellis. V 1940 roce přišel s návrhem polymerace kapalné nenasyčené pryskyřice a monomeru styrenu za použití peroxidu. To byl začátek licích polyesterových pryskyřic a nízkotlakého laminování. Komerční výroba byla zahájena o rok později v roce 1941, pryskyřice byly vyplněné skelným vláknem a jejich použití bylo na radarové kopule. [1]

## 1.2 Nenasyčené polyesterové pryskyřice

Nenasyčené polyesterové pryskyřice jsou lineární polymery patřící mezi termosety, většinou jsou to viskózní látky, světle zbarvené a skládají se z roztoku monomeru a rozpouštědla (nejčastěji styren). Patří mezi jedny z nejvíce používaných pryskyřic. Přidáním 50% styrenu docílíme snížení viskozity pryskyřice a zároveň umožníme převést pryskyřici z tekuté látky na pevnou, aniž by vznikl vedlejší produkt. Takto připravené pryskyřice mají omezenou životnost, postupem času dojde ke zgelovatění a následně k úplnému ztuhnutí polyesteru. [2]



Obr. 1. Řetězec nenasyčeného polyesteru. [3]

## 1.3 Příprava UP

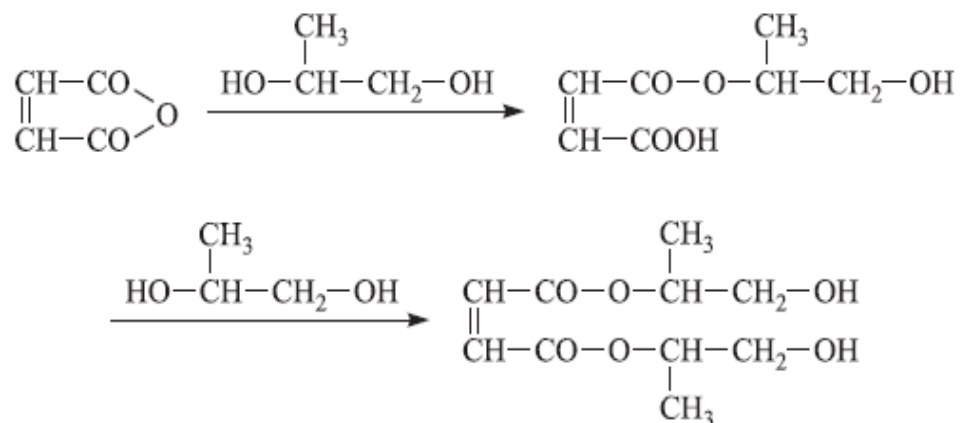
Nenasyčená polyesterová pryskyřice má dvě základní složky, polyester obsahující dvojné vazby a reaktivní monomer. Nejčastěji používaným monomerem je styren. Nejdůležitější nenasyčenou složkou používanou k výrobě nenasyčených polyesterů je anhydrid kyseliny maleinové. Anhydrid kyseliny maleinové je oproti kyselině maleinové víc reaktivní. Kromě kyseliny maleinové a anhydridu kyseliny maleinové můžeme k výrobě

nenasycených polyesterů použít také kyselinu fumarovou nebo anhydrid kyseliny ftalové. Přidáním styrenu do reakční směsi docílíme rychlejší reakce a většího síťování. [4, 5]

Cherian a Thachil ve svých studiích uvádějí, že vlastnosti nenasyčené polyesterové pryskyřice jsou ovlivňovány parametry syntézy. V této studii jsou zkoumány vlastnosti, jakými jsou: pevnost v tahu, modul pružnosti v tahu, prodloužení při přetržení, houževnatost, vrubová houževnatost, tvrdost, odolnost proti oděru a nasákavost. Veliký vliv na výše uvedené vlastnosti pryskyřice má výběr reaktantů a procentuální zastoupení ve směsi. [6]

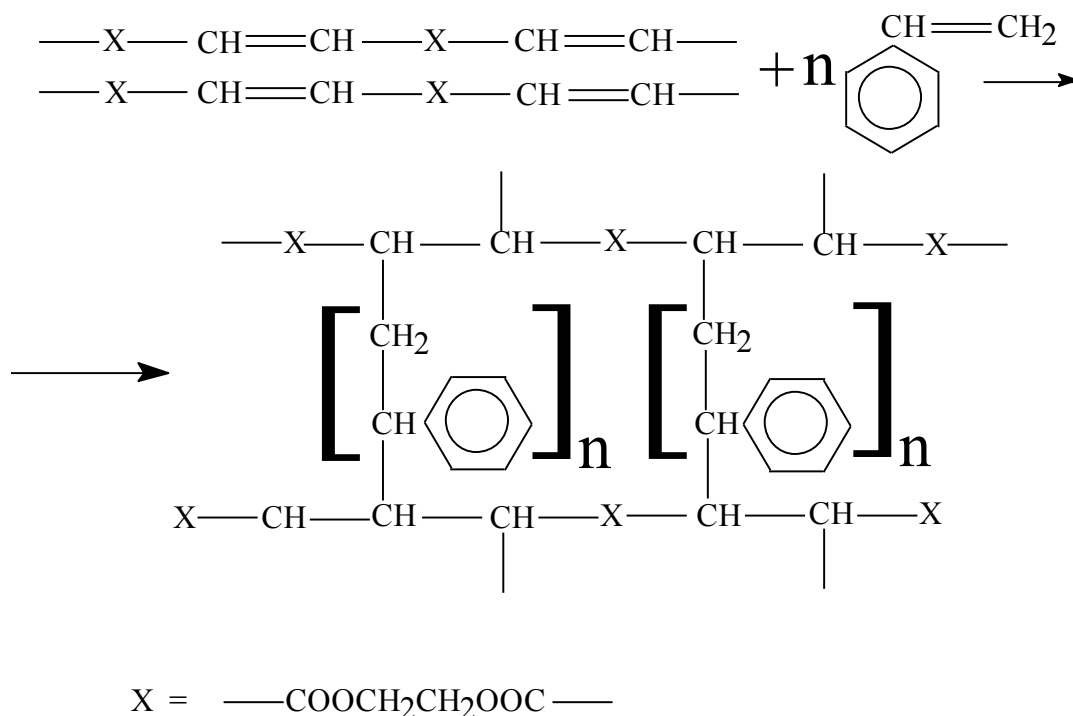
### 1.3.1 Reakční schéma

Na obrázku č. 2 je zobrazeno schéma dvoustupňové reakce anhydridu kyseliny maleinové a propylenglykolu. V prvním kroku dojde esterifikací anhydridu kyseliny maleinové k vytvoření volné karboxylové skupiny. První krok reakce probíhá rychleji, protože anhydridová skupina je víc reaktivní, než karboxylová skupina. V druhém kroku následuje esterifikace karboxylové skupiny. Výsledkem této reakce je nenasyčený polyester. [5]



Obr. 2. Reakční schéma anhydridu kyseliny maleinové a propylenglykolu. [5]

Následuje radikálová kopolymerace nenasyčeného polyesteru se styrenem. Jako iniciátor reakce se používá většinou peroxid. Dochází k zabudování styrenu do polymerního řetězce a vzniku síťované struktury. Na Obr. 3. je zobrazena reakce nenasyčeného polyesteru se styrenem. [3]

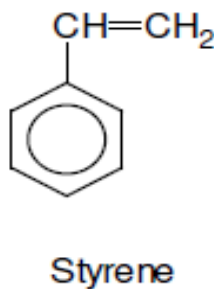


Obr. 3. Radikálová kopolymerace dvojných vazeb v řetězcích UP se styrenem. [3]

### 1.3.2 Složky určené k výrobě nenasycených polyesterových pryskyřic

#### 1.3.2.1 Styren

Styren jen nejméně používaným vinyl monomerem určeným k výrobě nenasycených polyesterů. Větší množství styrenu zvyšuje tuhost materiálu. Styren je podezřelý z karcinogenity pro člověka (skupina 2B podle kategorie karcinogenů dle IARC), a proto se ho v posledních letech snažíme nahradit za jiný vinyl monomer. Monomerní rozpouštědlo musí splňovat určité podmínky, jakými jsou: nízká těkavost, hygienická nezávadnost, dobré rozpouštěcí vlastnosti pro polyester, schopnost kopolymerace s polyesterem a přijatelná cena. Všechny výše zmíněné požadavky styren nespĺňuje, jen ještě nebyla nalezena vhodnější náhrada. Mezi jeho nevýhody patří nepříjemný zápach, těkavost a hořlavost. Je možné styren použít samostatně nebo v kombinaci s jinými reaktivními složkami. Styren je potřeba dodat do reakční směsi UP v dostatečném množství, tak aby zreagoval se všemi dvojnými vazbami a propojit tak řetězce mezi sebou. Obsah styrenu v roztoku nenasycené polyesterové pryskyřice ovlivňuje její fyzikální vlastnosti a kinetiku vytvrzování. [3, 7]



Obr. 4. Molekula styrenu. [8]

Ideální molární poměr styren/ kyselina je 0,5 %, ale protože část styrenu při výrobě vytěká a část reaguje sama se sebou, tak se do UP směsi přidává styren v nadbytku. V praxi se přidává do směsi 35 až 50 hmotnostních procent styrenu.

Ke stanovení molárního poměru se vychází z následující rovnice:

$$X = \frac{n_{monomer}}{n_{polyester}} \cdot \frac{\% monomer}{\% polyester}$$

Do prvního zlomku se dosazuje  $n$  jako počet molů monomeru, či polyesteru v 1 kg. Do druhého se dosazují hmotnostní % monomeru či polyesteru v roztoku UP. [3]

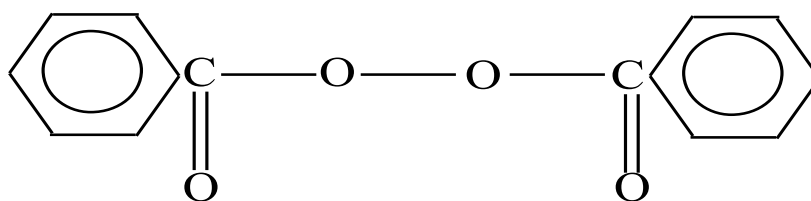
### 1.3.2.2 Kyseliny a anhydridy

Výběr správného glykolu a dikarboxylové kyseliny silně ovlivňuje vlastnosti polyesteru. Nejlepších vlastností polyesteru dosáhneme, když některé z dvojných vazeb nebudou síťovány. Naopak pokud dojde k příliš velkému síťování, výsledná struktura bude těsně svázána a polyester bude křehčí. K dosažení omezeného síťování se v praxi používají dvě metody. První metodou je provedení síťovací reakce tak, aby nezreagovaly všechny dvojně vazby. Druhým způsobem je náhrada některých nenasyčených vazeb, vazbami nasycenými. Náhradu můžeme provést tak, že přidáme dikarboxylovou kyselinu, která neobsahuje dvojně vazby. Oba dva způsoby omezení síťování se komerčně využívají. Obecně se anhydridy používají k výrobě nenasyčených polyesterových pryskyřic více, než

kyseliny, z důvodu vyšší reaktivity. Největší průmyslové zastoupení mají anhydrid kyseliny ftalové a anhydrid kyseliny maleinové. [5, 7]

### 1.3.2.3 Peroxidy

Peroxidy jsou používány jako iniciátory radikálové reakce nenasycených polyesterových pryskyřic. Termickým štěpením organických diperoxidů vznikají volné peroxidové radikály, pomocí nichž je iniciována reakce. V praxi se nejvíce používá dibenzoylperoxid, jeho nejvhodnější vytvrzovací teplota se pohybuje kolem 90 °C.[3]



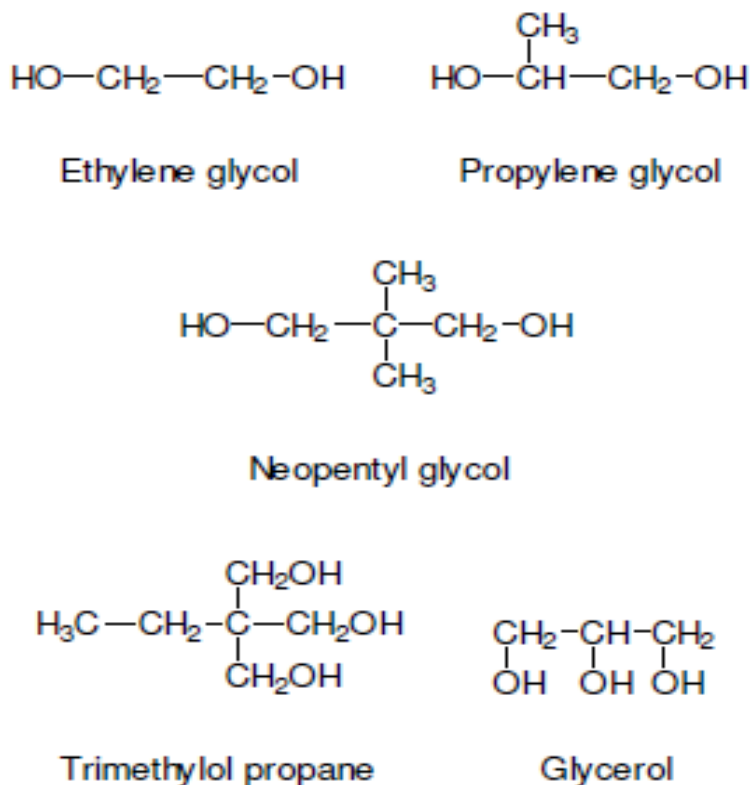
Obr. 5. Molekula dibenzoylperoxidu. [3]

K vytvrzení UP se běžně přidává 1- 3 % peroxidu. Rozpad peroxidů je silně exotermní, může mít i charakter výbuchu. Peroxidy je nutné skladovat pod bodem mrazu a v malých množstvích. Jsou dodávány ve formě prášků, roztoků nebo past. [3]

### 1.3.2.4 Alkoholy

Volbou vhodného glykolu můžeme ovlivnit určité vlastnosti UP, jakými jsou: tepelná odolnost, odolnost vůči vodě, vláčnost a krystalinita. S prodlužující se délkou řetězce glykolu stoupá rázová houževnatost a vláčnost, ale snižuje se pevnost i modul pružnosti. Nejvíce používanými dioly k přípravě nenasycených polyesterových pryskyřic jsou propylenglykol a etylenglykol. Etylenglykol má na rozdíl od polyetylenglykolu menší schopnost kompatibility. Glycerol a trimethylolpropan patří mezi trioly. Polyestery vyrobené z etylenglykolu mají špatnou rozpustnost ve styrenu. Glycerol se používá pro výrobu rozvětvených polyestrů, ale hrozí u něj nebezpečí síťování během kondenzace. Neopentylglykol má dobrou odolnost proti hydrolýze. [5, 7]





Obr. 6. Alkoholy používané pro výrobu UP. [7]

## 1.4 Vytvrzování

Vytvrzování reaktoplastů probíhá při určité teplotě a rychlosti, která je závislá na typu tvrdidla a druhu pryskyřice. Dochází k vytváření makromolekul s nekonečnou molární hmotností. Volbou vhodného vytvrzovacího systému lze dosáhnout velkého rozmezí doby gelace a doby vytvrzení. Vlastnosti výsledného polymeru ovlivňuje způsob vytvrzování. Při vytvrzování dochází ke vzniku chemických vazeb mezi jednotlivými molekulami, tvoří se trojrozměrná síť. Vytvrzený termoset zůstává v tuhé fázi i po zahřátí. Zvyšuje to jeho odolnost proti creepu a vysokým teplotám, ale omezuje to jeho recyklovatelnost a zvyšuje jeho křehkost. [3, 9]

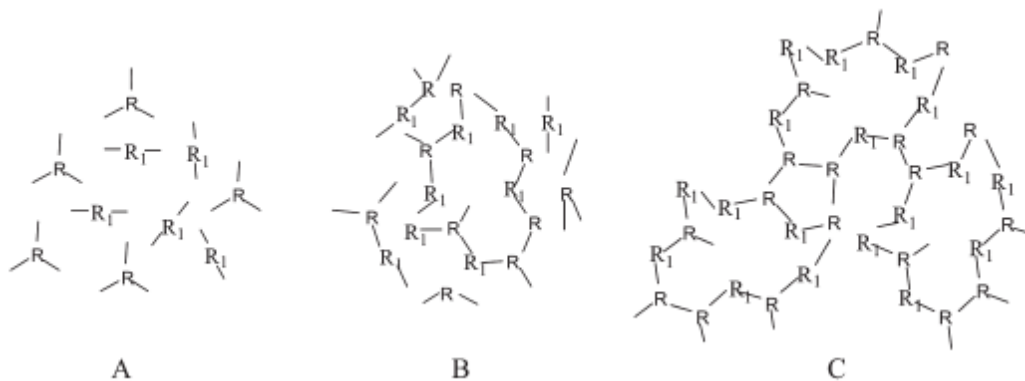
### 1.4.1 Způsoby vytvrzování

Vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic může probíhat několika způsoby. Nenasycené polyesterové pryskyřice mohou být vytvrzovány při běžné teplotě, za použití urychlovačů, při zvýšené teplotě, pomocí UV záření nebo mikrovln. [5, 9]

### 1.4.1.1 Tepelné vytvrzování

Tepelné vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic, patří k nejběžnější metodě vytvrzování při zvýšené teplotě. Nejdůležitějším parametrem tepelného vytvrzování je doba gelace. [9, 10]

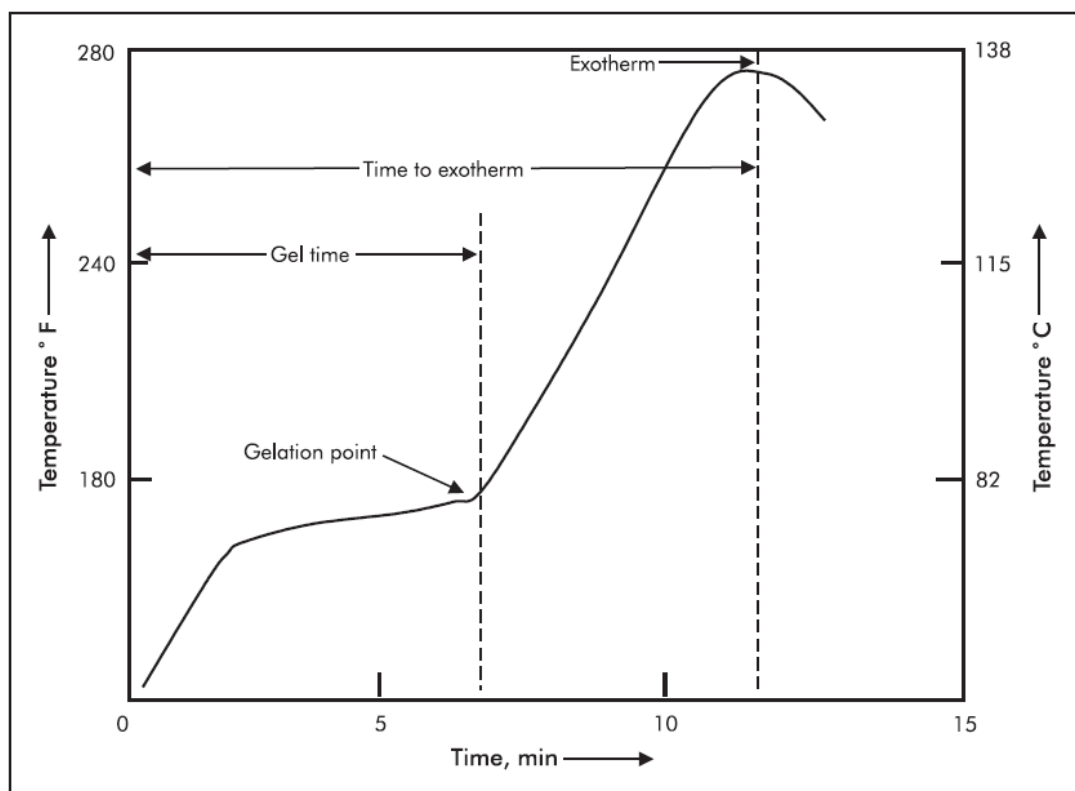
Doba gelace je velmi důležitou charakteristikou vytvrzovacího procesu. Po uplynutí doby gelace dochází ke změně pryskyřice z viskózní na elastickou. Pryskyřice ztrácí schopnost tečení. Volbou vhodného vytvrzovacího procesu lze dosáhnout širokého rozmezí doby gelace a doby vytvrzení. Doba gelace je závislá na vzestupu teploty. [7, 9]



Obr. 7. Etapy gelace. [11]

Tvorba gelu má dvě důležité fáze: pregel a postgel fáze. Pregel fáze (Obr. 7 A) obsahuje homogenní systém, na rozdíl od postgel fáze (Obr. 7 B) ta obsahuje systém heterogenní. Na Obr. 7 B vidíme rozdělení reakční směsi na gel a sol. Dochází k zvyšování množství gelu a směs se stává z tekuté elastickou. Doba gelovatění (obrázek č. 7 C) je velmi důležitá pro praktické aplikace. [11]

Na Obr. 8. Je zobrazena vytvrzovací. V případě, že je doba gelace krátká bude vytvrzování probíhat rychleji. Obecně platí, že pokud se zvyšuje tloušťka vytvrzovaného materiálu, bude se také zvyšovat maximální teplota. [5]



Obr. 8. Charakteristika vytvrzovacího procesu v závislosti na teplotě a času. [5]

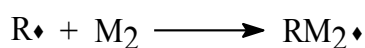
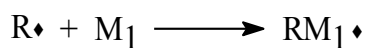
Dobu gelace můžeme zjistit pomocí měření dielektrických vlastností směsi, nebo hodnocení změn viskozity pryskyřice. [9]

#### 1.4.1.2 Radikálová kopolymerace

Dochází ke štěpení dvojných vazeb nenasyceného polyesteru a vzniku volných radikálů. Této reakci se říká radikálová kopolymerace, která se skládá z iniciace, propagace a terminace. [3]

Iniciace

Je to v podstatě zahájení reakce. V prvním kroku dochází ke vzniku primárního radikálu, který bývá označován  $R^*$ . Jako radikály jsou označeny molekuly obsahující volný elektron ve valenční vrstvě. Druhým krokem iniciace je atak nestabilní dvojných vazby primárním radikálem  $R^*$ .

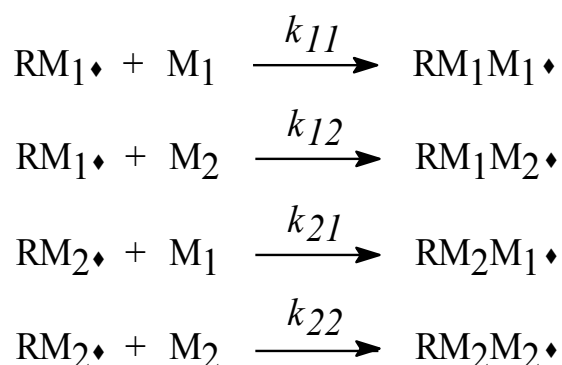


Obr. 9. Reakce radikálu s monomerem. [3]

Na obrázku č. 9 je znázorněná reakce radikálu  $R^*$  s molekulou monomeru. Výsledkem této reakce je sekundární radikál  $RM^*$ . Iniclace je velmi citlivá na teplotu a tudíž v praxi těžko kontrolovatelná. Pokud do reakce vstoupí molekuly oligoesteru, přechází reakce do fáze propagace. [3]

#### Propagace

Propagace je fází, ve které dochází k lineárnímu růstu nebo k větvení molekuly. Při reakci dvou různých monomerů rozlišujeme čtyři způsoby adiční reakce.

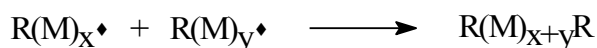


Obr. 10. Druhy adice probíhající ve fázi propagace. [3]

Druhá a třetí rovnice zobrazují adici monomeru 1 nebo 2 k radikálu, zatímco první a čtvrtá rovnice znázorňují kopolymerační adici, kde se k monomeru připojuje monomer druhého typu. Dochází k vytvoření 3D síťové makromolekuly. S rostoucím počtem nových vazeb klesá množství monomeru a tím dochází ke zpomalení reakce až k jejímu úplnému zastavení. [3]

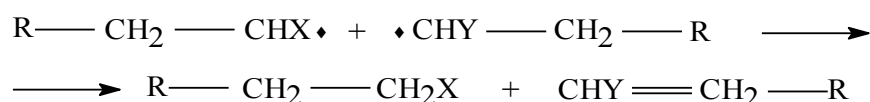
#### Terminace

K ukončení růstu dochází při deaktivaci radikálu na molekule. K terminaci může dojít několika způsoby. Jedním ze způsobů terminace je srážka dvou monofunkčních radikálů.



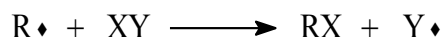
Obr. 11. Srážka dvou monofunkčních radikálů. [3]

Druhým způsobem je disproporcionace. V případě disproporcionace vzniknou dvě molekuly a dojde k nesymetrickému dělení volných elektronů.



Obr. 12. Disproporcionace molekul. [3]

Dochází ke vzniku dvojných vazeb ve vytvrzené pryskyřici. Třetí způsobem terminační reakce je mechanismus přenosu řetězce.



Obr. 13. Mechanismus přenosu řetězce. [3]

Dochází k nasycení radikálu polymerem nebo rozpouštědlem a zároveň ke vzniku nového radikálu, který je schopen dalšího růstu. [3]

#### 1.4.1.3 Fotopolymerace

Způsob vytvrzování, který probíhá za přítomnosti fotoiniciátoru. Iniciátory jsou tepelně stálé komplexy aromatických kyselin. Dochází k ozáření pryskyřice UV světlem o vlnové délce: 220- 380 nm. [12]

#### 1.4.1.4 Vytvrzování pomocí mikrovln

Mikrovlnný ohřev pryskyřice umožňuje kontrolu teploty během zpracování, má oproti vytvrzování v autoklávu menší energetickou náročnost a probíhá rychleji. Některé materiály, jako například sklo a skleněná vlákna se touto metodou neohřívají, ale naopak působí jako reflektory. Kombinací materiálu v kompozitu lze vytvořit podmínky, při nichž bude zahřáta pouze pryskyřice. Výsledky ukazují, že kvalita vytvrzování mikrovlnami je shodná s kvalitou vytvrzování kompozitu v autoklávu. [9]

### 1.4.2 Přídavné látky

#### 1.4.2.1 Inhibitory

Přidávají se do směsí, aby zabránily předčasnému síťování a prodloužily tak trvanlivost pryskyřice. Nejběžnějšími inhibitory jsou hydrochinon a katechol. Pryskyřice obsahují dvojně vazby, které jsou citlivé k rozkladu teplem, z tohoto důvodu by se měly přechovávat a skladovat v chladných prostorech. Inhibitory se většinou přidávají do směsí pryskyřic, pokud není možné jejich skladování v chladných prostorech. [5]

### **1.4.2.2 Urychlovače**

Urychlovače slouží ke kontrole a urychlení procesu vytvrzování. Prvotním úkolem urychlovače je zjistit rozklad peroxidu na volné radikály při vytvrzování za pokojové teploty. Delší doba zpracování je vyžadována v procesech, kde dochází k plnění pryskyřice výztuží. [5]

### **1.4.2.3 Retardéry hoření**

Nehořlavost polymeru lze docílit přidávkem tzv. retardéru hoření. Retardéry hoření mají vysokou tepelnou odolnost a zhášecí schopnost. Nejběžnějšími retardéry hoření jsou halogenové sloučeniny. [7]

## **1.5 Použití**

Aplikační vlastnosti nenasyčených polyesterů závisí na druhu a množství nenasyčených dikarboxylových kyselin, monofunkčního alkoholu nebo kyseliny, síťujícího monomeru, na vytvrzovacích podmínkách a na použití modifikačních složek na bázi kyseliny ftalové. [13]

Nenasycené polyesterové pryskyřice mají širokou škálu použití v závislosti na způsobu přípravy a vlastnostech. Jedním z prvních použití nenasyčených polyesterových pryskyřic byly rukojeti nožů, deštníků, dekorativních doplňků nebo elektronických součástí. Nevýztužené nenasyčené polyesterové pryskyřice se využívají při výrobě syntetického kamene, litých podlah, tmelů, lepidel, plastobetonů a také jako zalévací hmoty. Nejrozšířenější použití mají polyesterové pryskyřice ve formě laminátu ve stavebnictví. Dále mají své využití při výrobě součástí automobilů, vagónů, lokomotiv nebo letadel. Vytvrzené pryskyřice mají výborné mechanické a elektroizolační vlastnosti, jsou základem elektroizolačních laků na dřevo. Rozhodující vliv při výběru venkovních aplikací na bázi UP hraje odolnost proti povětrnostním vlivům. [3, 14]

### **1.5.1 Dekorace**

Čisté polyesterové pryskyřice mají své využití pro vkládání dekorativních vzorků. Dále mají použití jako povlaky nábytku. [7]

### 1.5.2 Polyesterový beton

Polyesterový beton se obvykle skládá z křemenného písku a pojiva. Funkci pojiva plní nenasycená polyesterová pryskyřice. Polyesterový beton je více odolný vůči chemikáliím, než obyčejný beton. Studie odhalila, že pevnost betonu se zlepší, pokud bude přidán monomer metylmetakrylátu. [7]

### 1.5.3 Vyztužené materiály

Svémi vlastnostmi nenasycené UP konkurují plechům. Dále se používají v oblastech jako je doprava, elektrické aplikace, stavebnictví, potrubí, nábytek, panely nebo trupy lodí.

Tab. 1. Vlastnosti vyztužených nenasycených polyesterových pryskyřic. [13]

<b>Vlastnosti vyztužených UP</b>	
h - pevnost	1,6- 1,85
E	12000- 35000 MPa
$\Sigma p$	135- 500MPa
Rázová houževnatost	150-800kJ/m <sup>2</sup>
Tepelný rozsah použití	od -50°C do +100°C.

Vyztužené materiály můžeme vyrobit například ručním kladením, stříkáním, lisováním, vakuovou infúzí, navíjením atd. [13, 7]

### 1.5.4 Potahování

Nenasycené polyesterové pryskyřice jsou používány pro různé druhy povlaků. Vytvrzování se většinou provádí pomocí UV iniciátorů. [7]

#### 1.5.4.1 Práškové lakování

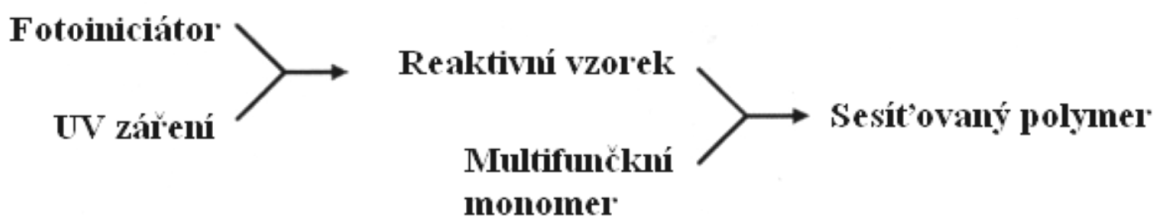
Tvrditelné práškové barvy neobsahují na rozdíl od tekutých nátěrových hmot žádné škodlivé rozpouštědla. Zlepšují pracovní hygienu, jsou 100 % recyklovatelné a snadno se nanášejí. I přes mnoho výhod nejsou vhodné k potahování teplotně citlivých materiálů jako například: dřevo. [7]

## 2 VYTVRZOVÁNÍ POMOCÍ UV ZÁŘENÍ

Jednou z výhod vytvrzování pomocí UV záření je, že vytvrzování probíhá velmi rychle, takže se zvyšuje produktivita práce. UV záření dobře proniká do materiálu, ale hloubka jeho proniknutí je závislá na vlnové délce. UV vytvrzování polymerů je hodně rozvíjejícím se rozvětvlím. Je to způsobeno variabilitou použití. Použití UV záření je možné v oblastech, jakými jsou: vytvrzování nátěrů, lepidla, 3D tisk, inkousty. Nejčastěji se tento způsob polymerace používá pro vytvrzení tenkých filmů. Nejčastějšími zdroji UV vytvrzování jsou rtuťové obloukové lampy. [15, 16]

### 2.1 Princip UV vytvrzování

Mechanismus vytvrzování je radikálové. Vlastnosti polymerních materiálů vytvrzených UV zářením jsou závislé na hustotě síťování, na typu a koncentraci fotoiniciátoru, na intenzitě a době trvání ozáření. [16]



Obr. 14. Schéma UV vytvrzování. [12]

Na Obr. 16 je znázorněné schéma procesu UV vytvrzování. Přídavkem fotoiniciátoru do polymerní směsi a účinkem UV záření nám vzniká reaktivní vzorek. [18] Fotoiniciátor řídí rychlost iniciace, pronikání světla do vzorku, a tím ovlivňuje hloubku vytvrzení pryskyřice. [25] Reaktivní vzorek se vlivem UV záření stává zesíťovaným polymerem. Formování mikrogelu v počátečních fázích reakce má významný vliv na uspořádání molekuly. Studium kinetiky UV záření se zabýval Decker. [12]

#### 2.1.1 Kinetika UV vytvrzování

Polymerace kapalných pryskyřic i zesíťování lze dosáhnout UV zářením, za přídavku fotoiniciátoru. Máme mnoho analytických metod, které slouží k určení kinetiky UV vytvrzování. Používá se diferenční snímací kalorimetrie, dilatometrie, fluorescenční spektroskopie nebo laserový interferometr. Těmito metodami nejsme schopni určit obě probíhající reakce v reálném čase a zároveň stanovit stupeň vytvrzení. Můžeme ovšem



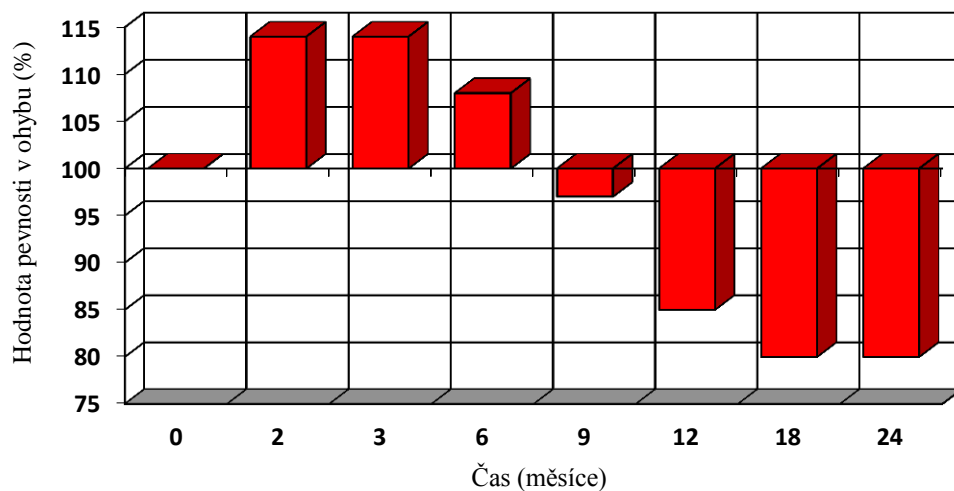
zjistit fyzikální změny, jakými jsou: použité teplo, objem smršťování nebo zvýšení viskozity.

Infračervenou absorpční spektroskopií můžeme sledovat změny původního stavu pryskyřice působením UV záření. Bylo zaznamenáno, že tato změna probíhá ve zlomku vteřiny. [17]

## 2.2 UV záření

Ultrafialové záření patří mezi elektromagnetická záření. Jeho vlnová délka je kratší, než viditelné světlo, ale delší než rentgenové záření. Vlivem ultrafialového záření dochází u mnoha polymerních materiálů ke ztrátě mechanických vlastností nebo ke změně barvy. Může také docházet ke zkřehnutí materiálu nebo ke ztrátě lesku. Ultrafialové vlnové délky slunečního záření jsou důležitou složkou venkovní degradace, i když tvoří méně než 5 % slunečního záření. [18, 19]

Jak lze vidět na Obr. 15. UP mají vlivem UV záření v prvních týdnech tendenci zvyšovat svojí pevnost. Na začátku dochází k rozpadu zbytkových dvojných vazeb a dotvrzování pryskyřice, ale po určité době se snižuje pevnost vlivem narušování řetězců. [3]



Obr. 15. Pokles pevnosti UP s dobou působení slunečního záření. [3]

Aby bylo dosaženo správného vytvrzení UV zářením, měly by být dodrženy následující parametry, jakými jsou:

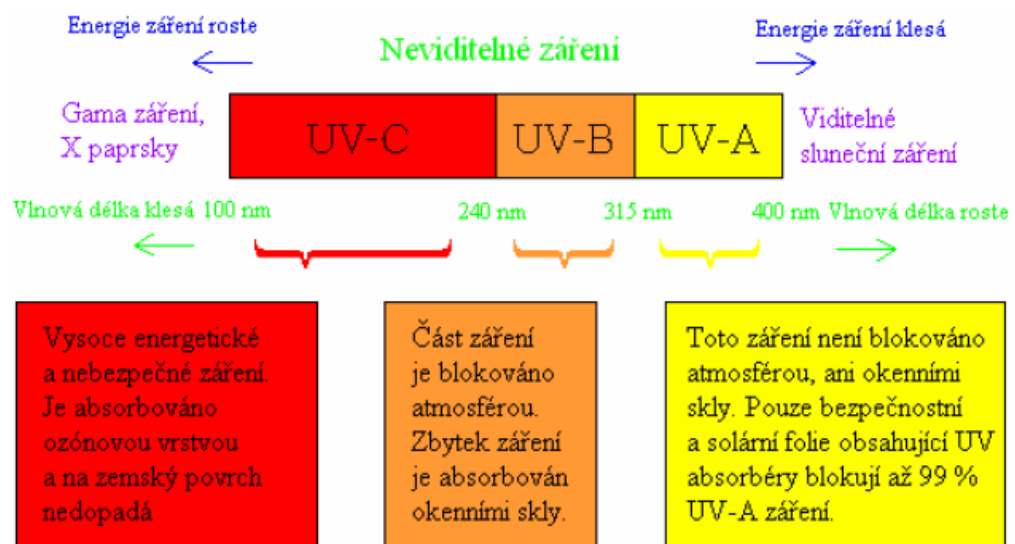
Vhodná vlnová délka

Dostatečný jas UV záření.

Správné dávkování materiálu.

Čím kratší je vlnová délka UV záření, tím silnější je energie. UV záření s větší vlnovou délkou lépe proniká lamináty a není tak snadno pohlcené skleněnou výztuží. [20]

UV spektrum je možné rozdělit do tří tříd: UV- A, UV- B a UV- C. [19]



Obr. 16. Rozdělení UV záření. [14]

### 2.2.1 UV- A

UV- A je vždy přítomné v slunečním záření. Jeho horní hranice záření je 400 nm a spodní hranice je 315 nm. Spodní hranice ultrafialového záření začíná způsobovat nežádoucí změny pigmentace některých polymerních materiálů. Vlnové délky UV- A záření jsou výhodné z hlediska zpracování. Představují taky menší bezpečnostní riziko. [19, 20]

### 2.2.2 UV- B

UV- B obsahuje nejkratší vlnové délky záření na zemském povrchu a vážně poškozuje polymerní materiál. Pohybuje se v rozmezí 290- 315 nm. Toto záření je absorbováno okenním sklem. UV- B záření způsobuje největší poškození polymerního materiálu.[19]

### 2.2.3 UV- C

Rozmezí vlnové délky UV- C záření se pohybuje od 290- 100 nm. Spodní hranici tohoto záření je možné nalézt pouze ve vesmíru.[19]

## 2.3 Použití

Vytvrzování kompozitu UV zářením je vhodné pro mnoho aplikací, hlavně z důvodu snížení doby vytvrzování. Vytvrzování UV zářením se používá pro širokou škálu povlaků. [7, 20]

### 2.3.1 Možnost použití na lamináty

UV záření může proniknout pouze transparentním materiálem, který obsahuje skelná vlákna, ale tloušťka vytvrzovaného materiálu se pohybuje v rozmezí od 13 do 19 mm. Uhlíková a aramidová vlákna nejsou průhledná, a proto mohou být použity pouze při procesu navinování, kde se každá vrstva vytvrzuje odděleně. Způsob vytvrzování laminátů probíhá od shora dolů, takže vytvrzený povrch brání emisi styrenu. Důsledkem velmi rychlého procesu vytvrzování dochází k přesunu styrenu do spodní části laminátu, což může způsobovat dírkování a špatnou kvalitu povrchu. Čím vyšší je procento fotoiniciátoru v pryskyřici, tím větší rychlosti vytvrzování dosáhneme. Fotoiniciátor může mít nepříznivý vliv na mechanické vlastnosti laminátů. Aby bylo dosaženo co nejlepších výsledných vlastností laminátů, musí být pečlivě zváženy následující parametry: vhodná vlnová délka světelného zdroje, výběr pryskyřice, vzdálenost od lampy k ploše laminátu, délka trvání vytvrzování a množství iniciátoru. Vzdálenost od lampy k povrchu je rozhodující pro účinnost a rychlost vytvrzování, takže pokud laminát obsahuje nějaké nepravidelné části, doba vytvrzení se musí prodloužit, aby došlo k vytvrzení ve všech částech laminátu. [20]

### 3 UV LAMPY

Běžně se používají dva typy zdrojů UV záření, a to buď střední rtuťové obloukové, nebo na bázi mikrovln. Máme k dispozici tři druhy lamp, jejich používání závisí na potřebách výrobního procesu a vlastnostech výsledného produktu. Nejvíce používanými jsou světloemety, tyto lampy jsou určeny k vytvrzování velkých ploch. Mají relativně nízkou intenzitu a jas. Dalším druhem jsou paprskové lampy. Tento druh lamp má velmi vysoký jas, běžně se používají pro vysokorychlostní vytvrzení během procesu pultruze. Třetím druhem jsou malé bodové zdroje světla. Používají se k vytvrzování těžko dostupných míst. Klasické lampy jsou vysoce neefektivní, mají velkou spotřebu energie, produkují hodně viditelného světla a tepla. Pro zvýšení efektivity a bezpečnosti jsou lampy vybavené skleněnými filtry, takže většina z viditelného světla a složek UV- B a UV- C jsou odfiltrovány.

Novinkou mezi UV lampami je lampa, která eliminuje nežádoucí vlnové délky a produkuje světlo pouze o vlnových délkách od 385 do 415 nm. Tato lampa byla vyvinuta společností UV Process Supply. Je vyrobená řadou světelných diod, které vydrží až 50 000 hodin. Klasické lampy mají životnost pouze 500 až 1000 hodin. I když tato lampa neprodukuje teplo, diody se zahřívají, a proto musí být opatřena malým ventilátorem pro regulaci teploty. Díky tomu, že lampa vyzařuje světlo o požadovaných vlnových délkách, nemusíme používat žádné filtry. Tento druh lampy neobsahuje rtuť, takže nepředstavuje nebezpečí při likvidaci. Má nízkou hmotnost, tudíž je lépe přenosná a adaptabilní. Firma UV Process Supply porovnála vytvrzování sklolaminátů rtuťovou výbojkou a diodovou lampou. Došli k závěru, že obě dvě lampy vytvrdili sklolaminát uspokojivě, i když rtuťové výbojce trvalo vytvrzení pouze 4 minuty a diodové lampě až 8 minut. Diodové lampy se stále vyvíjí, a proto se v brzké budoucnosti očekává snížení rozdílu vytvrzování mezi těmito druhy lamp. [20]

## 4 METODY HODNOCENÍ KVALITY VYTVRZENÍ

Metody charakteristické pro hodnocení kinetiky vytvrzování pryskyřice jsou infračervená absorpční spektroskopie, diferenciální snímací kalorimetrie, dynamická mechanická analýza a měření tvrdosti. Mezi další metody, kterou jde zjistit kinetiku vytvrzování reaktoplastů patří dielektrická analýza. [21, 22]

### 4.1 DSC

Diferenční kompenzační kalorimetrie je metoda, při níž dochází ke zkoumání tepelných vlastností vzorků. Metoda DSC je používána pro hodnocení kvality polymerních materiálů a umožňuje také studovat vytvrzování pryskyřic. Měření probíhá především v inertní atmosféře, kde dochází ke chlazení nebo zahřívání vzorku spolu se standardem. Měříme tepelný tok a teplotu probíhající při fázových změnách. Tímto způsobem se může určit teplota tání, teplota skelného přechodu nebo teplota degradace vzorku. DSC je hodně používána při studiu foto iniciovaného vytvrzování pryskyřic. [23]



Obr. 17. DSC. [23]

### 4.2 DMA

Dynamická mechanická analýza je jednou z nejcitlivějších metod schopných charakterizovat mechanické chování a vlastnosti polymerního materiálu. Je založená na sledování visko - elastické odezvy materiálu podrobeného oscilačnímu napětí. Tento proces lze vyjádřit následujícím vztahem:  $G^* = G' + G''$

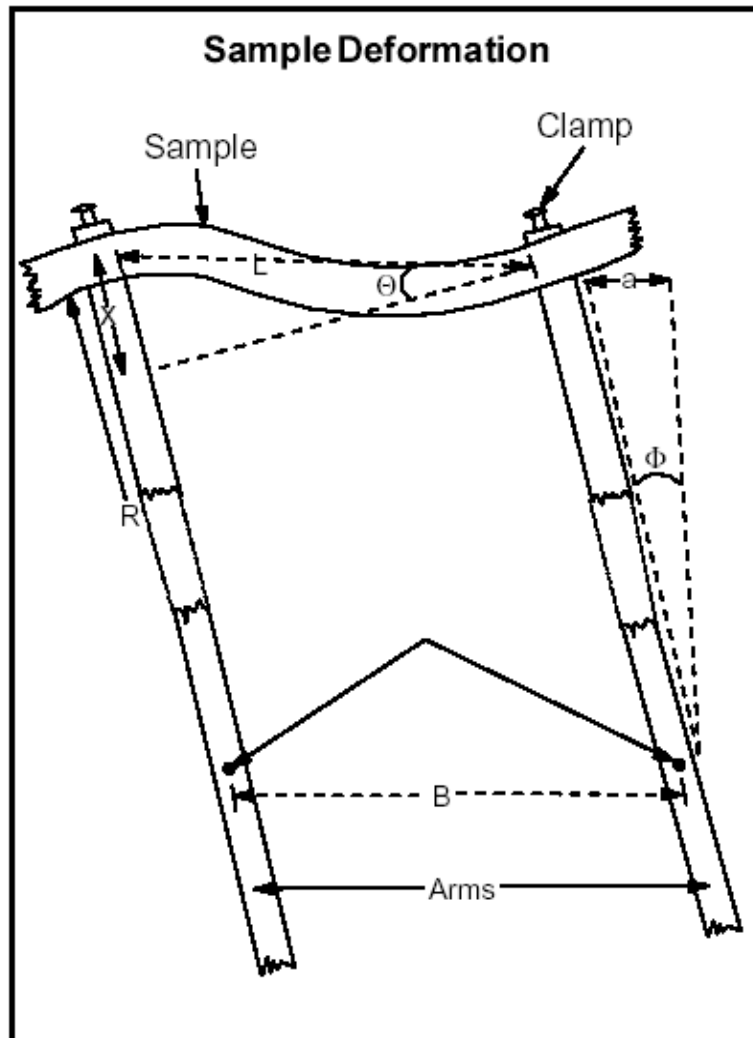
$G^*$ ...komplexní modul

$G'$ ...elastický modul

$G''$ ...viskozitní složku modulu

Charakteristickým rysem DMA je, že nám, na rozdíl od jiných metod umožňuje měřit zároveň elasticitu vzorku. Metodu DMA lze využít k měření teploty skelného přechodu, bodu měknutí a tání, mechanických ztrát materiálu nebo stárnutí materiálu.

Přístroj DMA obsahuje dvě rovnoběžná ramena, která jsou umístěná na speciálních čepech. Vzorek se upíná mezi ramena do speciálního držáku. Deformace vzorku je způsobená dvěma protichůdnými momenty stejné velikosti. Tyto momenty působí na protilehlé konce vzorku. Celé zařízení je umístěno v termostátovém prostředí, které umožňuje izotermní měření od  $-150^{\circ}\text{C}$  do  $500^{\circ}\text{C}$ . [24]



Obr. 18. Deformace vzorku metodou DMA. [24]

### 4.3 FTIR

Fourierova transformační infračervená spektroskopie (FTIR) nám poskytuje informace o chemických vazbách a molekulárních strukturách, je proto užitečná při analýze organických i některých anorganických materiálů. Dochází k vibraci chemických vazeb (každá má charakteristickou frekvenci) a jsou-li vystaveny infračervenému záření, absorbují toto záření na frekvencích, které odpovídají jejich vibračním módům.

Infračervená spektroskopie sleduje množství pohlceného záření v závislosti na vlnové délce. Může být vyjádřena buď transmitancí  $T$ , nebo absorbcí  $A$ . Transmitance se vyjadřuje poměrem intenzit prošlého  $I$  a původního paprsku  $I_0$ .

$$T = \frac{I}{I_0}$$
$$A = -\log T$$

Výhodou infračervené spektroskopie je možnost měření vzorků ve všech skupenských stavech. Infračervenou spektroskopii se sleduje vibrační a rotační přechody v molekulách. [25, 26]

### 4.4 Dielektrická analýza

Je to metoda, díky které můžeme měřit kinetiku vytvrzování UP, na základě jejich dielektrických vlastností. Principem této metody je měření dielektrického fázového úhlu a permitivity, které se v průběhu měření mění. Zároveň nám poskytuje možnost nahlédnout do chemie, rychlosti reakce, zpracování a fyzikálních parametrů. Dielektrická analýza je jedinou metodou, která může být použita ve výskumu a vývoji, při zajišťování kontroly kvality, ke monitorování výroby. Získané informace jsou snadno použitelné a aplikovatelné na všechny druhy výroby a zpracování polymerů.

Může být použita ke zjištění vytvrzovacího stavu a viskozity např.: epoxidů, polyesterů, polyuretanů, polystyrenů nebo laminátů, kompozitů, povlaků a nátěrů. [27]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**



## **5 CÍLE EXPERIMENTÁLNÍ PRÁCE**

Cílem této diplomové práce je vybrat vhodné materiály a podmínky UV vytvrzování. Ověřit v laboratorních podmínkách možnost vytvrzení jak samotné reaktoplastické matrice na bázi polyesterové pryskyřice, tak i sklem vyztuženého kompozitu UV zářením. Sledovat kvalitu vytvrzení v závislosti na rozdílných podmínkách vytvrzování.

## 6 CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH MATERIÁLŮ

K přípravě vzorků byla použita polyesterová pryskyřice, UV iniciátory, skelné rohože, peroxid a tvrdidlo.

### 6.1 POLYLITE 33406 – 00

Nenasycená polyesterová pryskyřice POLYLITE 33406 – 00 by měla být skladována na chladném místě a v dobře uzavřené nádobě. Při manipulaci je nutné dodržet základní bezpečnostní pokyny pro zacházení s chemikáliemi, jakými jsou: nepít, nejíst, zamezit styku s pokožkou apod. Tento druh pryskyřice je vhodný k přípravě laminátů.

Všeobecné údaje:

Skupenství:	Kapalná
Barva:	Žlutavá
Zápach (vůně):	Charakteristická
Teplota (rozmezí teplot) tání:	Není určeno.
Teplota (rozmezí teplot) varu:	145°C
Bod vzplanutí:	32°C (EN ISO 1523)
Zápalná teplota:	480°C (DIN 51794)
Samozápalnost:	Produkt není samozápalný.
Nebezpečí exploze:	I když produktu nehrozí nebezpečí exploze, je přesto možné nebezpečí exploze ve směsi par se vzduchem.
Meze výbušnosti:	
Dolní mez:	1,2 Vol %
Horní mez:	8,9 Vol %
Tenze par při 20°C:	11 mbar
Hustota při 23°C:	1,13 ± 0,02 g/cm <sup>3</sup>
Rozpustnost ve vodě:	Nerzpustná.
Dynamicky při 23°C:	520 - 620 mPas

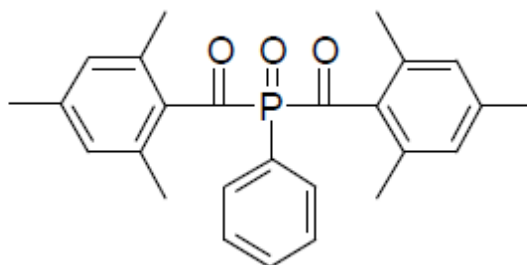
### 6.2 Irgacure 2022

Irgacure 2022 je vysoce účinným kapalným fotoiniciátorem. Používá se pro pigmentované nenasyčené polyesterové pryskyřice. Je vhodný pro vytvrzování větších tloušťek materiálů.

Vzhled:	Nažloutlá kapalina.
Teplota tání:	Kapalný při pokojové teplotě.

### 6.3 Irgacure 819

Irgacure 819 je univerzálním fotoiniciátorem, používaným obzvláště pro UV vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic. Je vhodný pro použití bílých pigmentů, vyztužení skelnými vlákny nebo pro bezbarvé laky. Používá se pro jasné nebo pigmentové nátěry pro kov, plasty, papír, tiskařské barvy a prepregy. Ideální použití pro přípravu povlaků odolným proti povětrnostním vlivům a UV záření.



Obr. 19. Chemická struktura Irgacure 819.

Vzhled:	Žlutý prášek.
Teplota tání:	127 až 133°C.

Irgacure 819 má vynikající vytvrzovací vlastnosti, ale po vystavení UV zářením žloutne. Může být použit v kombinaci s jinými fotoiniciátory nebo v kombinaci s UV absorberými.

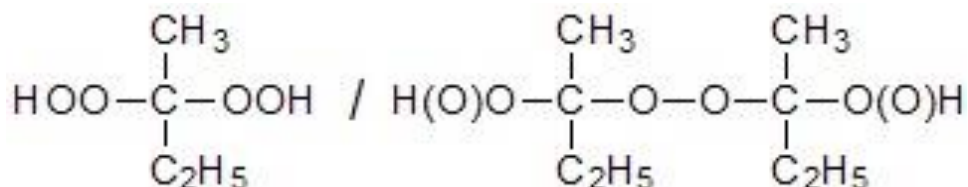
### 6.4 Urychlovač ACCELERATOR 963

Urychlovač ACCELERATOR 963 je tvrdidlo, do směsi pryskyřice se přidává za účelem vytvrzení pryskyřice. Proces vytvrzování může probíhat při pokojové teplotě, ale i při teplotě pod nulou. Může mít vysoké procentuální zastoupení v pryskyřici, aniž by ovlivňoval mechanickou odolnost.

Vzhled:	Medově zbarvená kapalina.
Bod vzplanutí:	147°C.

## 6.5 Peroxid CUROX M312

Peroxid CUROX M312 je tvrdidlo, které se skládá z metyletyl keton peroxidu. Používá se jako iniciátor vytvrzovací reakce pro nenasycené polyesterové pryskyřice.



Obr. 20. Chemická struktura peroxidu curox M312.

Vzhled: Bezbarvá kapalina.

Zápach: Charakteristický.

Bod tání / bod tuhnutí: < -25 °C.

Bod vzplanutí: 57 °C.

## 6.6 Skelné rohože

Skelné rohože patří mezi netkané textilie. Vyrábějí se z nasekaných sklovláken nahodile rozložených a spojených pojivem. Používají se pro přípravu ručních laminátů. Jsou kompatibilní s vinylesterovými nebo nenasycenými polyesterovými pryskyřicemi.



Obr. 21. Skelné rohože.

## 7 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ

Nejdřív jsme si připravili pryskyřici POLYLITE 33406 - 00, v níž jsme pečlivě promíchali 2 % iniciátoru (Irgacure 819, Irgacure 2022). Pečlivě promíchanou směs A a B jsme nechali odstát, aby došlo k usazení vzduchových bublin vzniklých mícháním. U směsi C jsme postupovali trochu jinak. Základem směsi C byla stejně jako u směsi A a B pryskyřice POLYLITE 33406 – 00, místo UV iniciátoru jsme do směsi přidávali ACCELERATOR 963 a peroxid CUROX M312, pořádně jsme zamíchali a nechali bublinky usadit. Přesné složení jednotlivých směsí je uvedené v tabulce 10.

Nejdřív jsme zkoušeli vytvrdit čisté pryskyřice. Předem připravené a odstáté směsi jsme nalili do silikonových forem a vytvrzovali ve vzdálenosti 20cm od zdroje záření. Směs A a B, jsme vytvrzovali pomocí UV. Směs C byla vytvrzena účinkem peroxidu jako iniciátoru a urychlovače při teplotě místnosti po dobu 24h.

Následně jsme pokračovali metodou kontaktní laminace. Formu jsme několikrát natřeli separačním voskem. Používali jsme úplně stejné směsi jako u čistých pryskyřic. Do formy jsme kápli připravenou směs pryskyřice, na níž jsme položili skelnou rohož o rozměrech 5 x 5cm. K prosycení výztuže jsme použili váleček. Po dostatečném prosycení skelné rohože pryskyřicí jsme přidali druhou vrstvu skelné rohože a opět jsme ji zakápli pryskyřicí. Tento postup jsme opakovali 5 krát. To znamená, že naše lamináty měly 5 vrstev skleněné rohože. Takto připravené vzorky (směs A a B) byly vytvrzovány pomocí UV záření v různých časech a při vzdálenosti 20cm. Vytvrzování směsi C bylo prováděno za laboratorních podmínek stejnou směsí, jako u čistých pryskyřic.

Vytvrzené pryskyřice i lamináty jsme pro zkoušku tvrdosti nijak neupravovali. Měřili jsme 5krát z vrchní strany, na kterou přímo dopadaly UV paprsky a 5krát ze spodní strany.

Jednotlivé vytvrzené vzorky laminátů i pryskyřic byly nařezány na hranolky o rozměru 50x5x2mm a byly podrobeny DMA analýze. Z naměřených dat byly vyhodnocovány teplotní závislosti  $\tan \delta$  a komplexního modulu  $E^*$ .

Tab. 2. Složení směsí A, B a C.

Složení směsi	směs A	směs B	směs C
POLYLITE 33406 – 00	100,009g	100,106g	25g
Irgacure 819	2,010g		
Irgacure 2022		2,110g	
ACCELERATOR 963			0,02g
Peroxid CUROX M312			0,25g

### 7.1 Vzorčky vytvrzených laminátů

**LA8**            Čas        vzdálenost  
Laminát        **1min.**    20cm

Vzorek byl vytvrzený, ze spodní strany lepil.  
Tloušťka laminátu= 2,968mm.



Obr. 22. Laminát A8.

**LA7**            Čas        vzdálenost  
Laminát        **3min.**    20cm

Vzorek byl vytvrzený, ze spodní strany trochu lepil.  
Tloušťka laminátu= 2,934mm.



Obr. 23. Laminát A7

<b>LA2</b>	čas	vzdálenost
Laminát	<b>5min.</b>	20cm

Vzorek byl vytvrzený, nelepil  
Tloušťka laminátu= 2,934mm



Obr. 24. Laminát A2

<b>LA6</b>	čas	vzdálenost
Laminát	<b>10min.</b>	20cm

Vzorek byl vytvrzený, nelepil.  
Tloušťka laminátu = 2,805mm.



Obr. 25. Laminát A6

<b>LB8</b>	čas	vzdálenost
Laminát	<b>1min.</b>	20cm

Vzorek byl vytvrzený, ze spodní strany lepil.  
Tloušťka laminátu= 3,032mm.



Obr. 26. Laminát B8.

**LB7** čas vzdálenost

Laminát **3min.** 20cm

Vzorek byl vytvrzený, ze spodní strany trochu lepil.

Tloušťka laminátu= 3,176mm.



Obr. 27. Laminát B7.

**LB4** čas vzdálenost

Laminát **5min.** 20cm

Vzorek byl vytvrzený, nelepil.

Tloušťka laminátu= 2,869mm.



Obr. 28. Laminát B4.

**LB6** Čas vzdálenost

Laminát **10min.** 20cm

Vzorek byl vytvrzený, nelepil.

Tloušťka laminátu= 2,990mm.



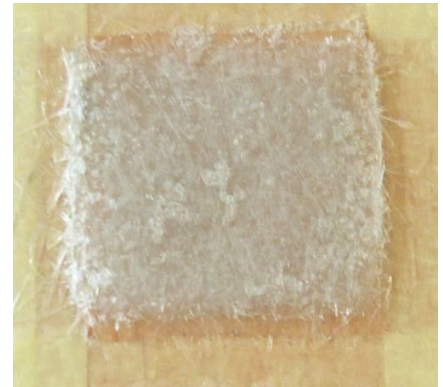
Obr. 29. Laminát B6.



LC čas vzdálenost

Laminát Lab. teplota

Vytvrzení trvalo podstatně déle. Bylo vidět, že vzorek postupem času dotvrzoval.



Obr. 30 Laminát C.

## 8 ZKOUŠKY VLASTNOSTÍ MATERIÁLŮ

U zhotovených vzorků jsme měřili tloušťku vytvrzovaného laminátu a tvrdost. Dále jsme vzorky zkoušeli na dynamické mechanické analýze, která se využívá ke zkoumání viskoelastického chování materiálu.

### 8.1 Zkouška tvrdosti

Tvrdost vyjadřuje odpor materiálů. Materiál se brání proti vniknutí tvrdšího tělesa. U viskoelastických materiálů se měří hloubka vniknutí tělesa do zkoušeného materiálu, při působení konstantní síly vtlačování. Zkoušku tvrdosti můžeme rozdělit podle tvaru vtlačovaného tělesa:

Kuličkou nebo tyčinkou.

Kuželem nebo jehlanem.

Komolým kuželem.



Obr. 31. Přístroj k měření tvrdosti. [28]

Metoda vtlačování kuličky je vhodná k měření tvrdosti tuhých polymerních materiálů.

Podle tvrdosti materiálů můžeme rozdělit zkoušky tvrdosti následovně:

Shore A - měkčí materiály (tupý hrot).

Shore D - tvrdší materiály (ostrý hrot).

Síla, která během měření tvrdosti působí na vzorek je vyvozována kalibrovanými pružinami. Naměřená hodnota tvrdosti se odečítá na displeji, po 1s nebo 15s od dotyku hrotu. Pokud hodnota tvrdosti Shore A je větší, než 90 jednotek, doporučuje se provádět měření na tvrdoměru typu Shore D. Jestliže, je na tvrdoměru typu D menší hodnota tvrdosti, než je 20 jednotek, doporučuje se měřit na typu Shore A. [28]

## 8.2 DMA

Dynamická mechanická analýza je jedním z nejvíce využívaných metod, při zkoumání viskoelastického chování polymerů. Vzorek materiálu je kromě teplotního namáhání vystaven i mechanickému namáhání. Mechanické namáhání je v podobě vibrací o volitelné frekvenci od  $10^{-3}$  do 103 Hz. [30]



Obr. 32. Přístroj DMA. [30]

Touto metodou lze stanovit teplotu skelného přechodu, bod tání, krystalizaci materiálů, bod měknutí, viskozitu tavenin, elastický a ztrátový modul, stabilitu a viskozitu. Různé nadstavce nám umožňují měřit namáhání v tahu a tlaku, 3 bodový ohyb, torzi vzorku atd. Data získaná z DMA, jsou využívány k testování mechanických vlastností vzorků, za

různých podmínek například: kinetika chemických procesů při vytvrzování pryskyřic, síťování, postupnou změnu materiálu při zatížení, stability polymerů a další. Během DMA lze vzorek namáhat v ohybu, tlaku, tahu nebo smyku.

Z naměřených dat můžeme vypočítat komplexní modul a ztrátový činitel. Komplexní modul lze vyjádřit následujícím vztahem:

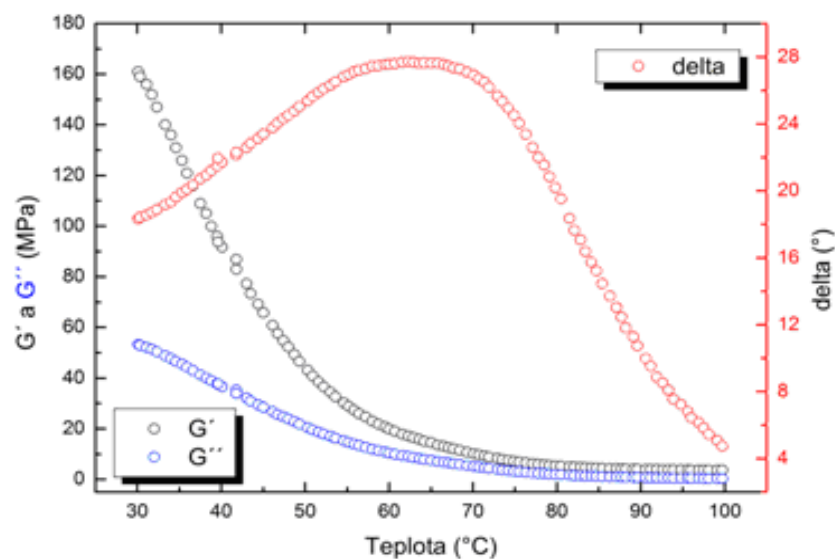
$$G^* = G' + G''$$

$G^*$ ...komplexní modul

$G'$ ...soufázový dynamický modul – je to reálná složka, určuje míru zdánlivé tuhosti materiálu při určité frekvenci a času

$G''$ ...ztrátový dynamický modul – imaginární složka a je opožděn o úhel  $\delta$ , míra přeměny mechanické energie v tepelnou v průběhu jedné periody deformace

[29, 31]



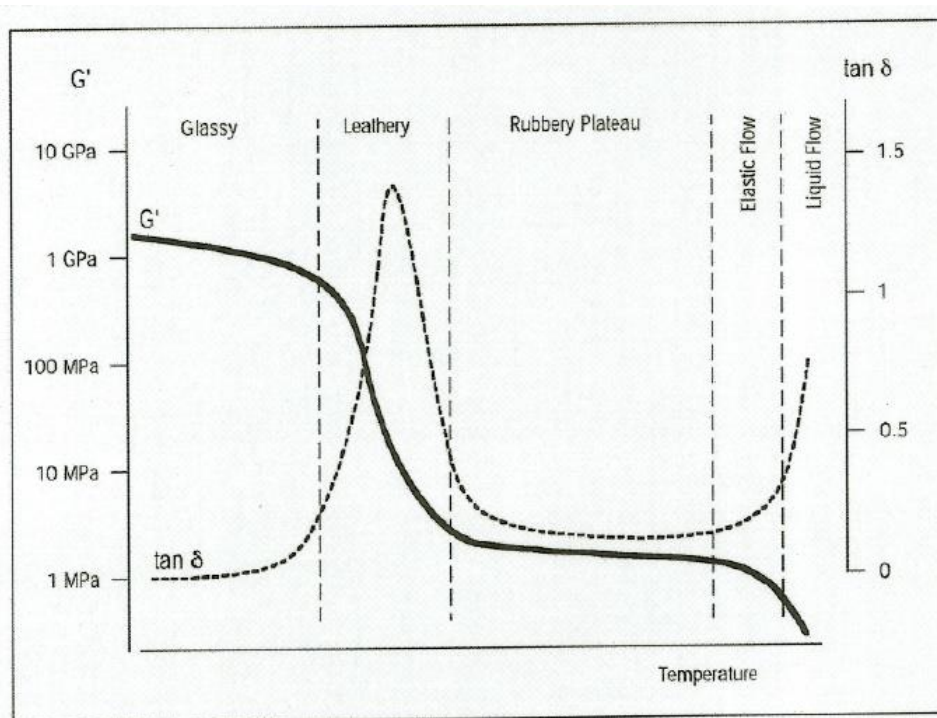
Obr. 33. Závislost mod. pružnosti, ztrátového mod. a fázového posunu na teplotě. [29]

Tan delta nám ukazuje poměr viskózní a elastické odpovědi materiálu. Ukazuje nám, jak může být materiál viskózní, nebo elastický při určitých podmínkách.

$$\tan \delta = G'' / G'$$

Tab. 3 rozhraní teoretického viskoelastického chování materiálu. [32]

Rozhraní viskoelastického chování materiálů	
Skleněné pláto (Glassy plateau)	Vzorek je tvrdý, pružný nebo podobný skále. Dochází k ohýbání a natahování vazeb. Tan delta je nižší než 0,01. Je pod hranicí teploty skelného přechodu
Sklo- přechodová oblast (Glass transition region)	Vzorek se stává méně tvrdým, zároveň se výška píku tan delta a kumulovaná energie snižují. Výška píku tan delta je většinou mezi 0,1 a 1,2. Začátek může být brán jako Tg.
Kožovitá oblast (Leathery region)	Vzorek je tvrdý, ale pružný. Dochází k ohybu bočních skupin a k pohybům segmentu. Tan delta je menší než 1,0. Je to mírně nad teplotou skelného přechodu.
Kaučukovitá oblast (Rubbery plateau)	Vzorek je pružný, podobný tmelu. V hlavním řetězci dochází k prokluzování. Tan delta je blízko 1,0. Je to nad teplotou skelného přechodu
Viskózní oblast (Viscous region)	Vzorek se stává s rostoucí teplotou víc tekutým, dochází k velkým pohybům v hlavní části řetězce. Tan delta je nad 1,0, to jest hodně nad teplotou skelného přechodu.
Oblast kapaliny (Fluid region)	Vzorek je tekoucí jako voda. Dochází k volnému pohybu a prokluzování řetězce. Tan delta je o hodně vyšší, než 1,0. Je to nad teplotou tání krystalických materiálů. Často považovaná za část viskózní oblasti.



Obr. 34. Rozhraní viskoelastického chování. [51]

Vzorek je pevně uchycen v držáku za současného působení proměnlivého mechanického zatížení o určité frekvenci  $\omega$ , které vytváří v materiálu napětí  $\sigma$ . V našem případě jsme namáhali vzorky v tahu, za konstantního napětí 10N a frekvence 1Hz.

## 9 VÝSLEDKY A DISKUSE

Ať už u laminátů nebo u čistých pryskyřic (bez skelné rohože) jsme vyhodnocování prováděli úplně stejně. Ze všeho nejdřív jsme měřili tvrdosti na vrchní straně, pak i na spodní straně. Vrchní stranou vzorečku se myslí ta strana laminátu, na kterou bylo aplikováno UV záření. Spodní strana je ta, co byla v kontaktu s formou. Změřené tvrdosti jsme zpracovali do grafické podoby. Po změření tvrdosti byly vzorky nařezány na tenký proužek pro analýzu DMA, a ze získaných dat, jsme sestavili grafy průběhu změn materiálů za určitých podmínek. Barevně jsme rozlišili jednotlivé grafy (u laminátů i pryskyřic), aby byl evidentnější rozdíl mezi časem použitým k vytvrzování. Vzorky byly zkoušeny v tahu při frekvenci 1 Hz, za konstantní amplitudy napětí 10N.

### 9.1 Vyhodnocení pryskyřic A

Pro přípravu směsi A byl použit fotoiniciátor Irgacure 819 (2%). Vzdálenost vytvrzování byla 20cm a vytvrzovací časy byly: 1 minuta, 3 minuty, 5 minut, 10 minut a 15 minut.

#### 9.1.1 Vyhodnocení tvrdosti pryskyřic A

Tvrdot jsme měřili pět krát na vrchní straně i na spodní straně, z výsledků jsme vypočetli průměr. Vrchní stranou je myšlená strana pryskyřice, na kterou přímo svítla UV lampa, spodní stranou je ta, která se dotýkala formy. Jak lze vidět z tabulky níže, tak vytvrzovacím časem rostla i tvrdost pryskyřice.

Tab. 4. Tvrdosti směsi pryskyřice A + C.

číslo	čas (min)	tvrdost Ø (vrchní strana)	směr. odch.	tvrdost (vrchní strana) po roce	směr. odch.	tvrdost Ø (spodní strana)	směr. odch.	tvrdost (spodní strana) po roce	směr. odch.	Tloušťka (mm)
A9	1	54,1	2,3	60,3	1,8	48,2	2,4	49,1	3,4	2,3
A10	3	57,8	4,8	63,7	3,0	50,2	2,2	50,1	2,4	2,2
A3	5	68,1	3,1	64,3	3,5	61	2,7	52,4	1,5	2,5
A4	10	73	4,3	67,1	3,1	61,7	3,9	54,6	2,3	2,4
A5	15	72,2	5,5	68,4	1,3	54,6	3,4	57,9	1,8	2,3
C		71,3	2,2	74,2	2,6	53,1	2,5	55,3	2,1	2,5

Vzorek A9 vytvrzovaný 1 minutu, bylo nemožné změřit tvrdost. Po určeném vytvrzovacím čase vzorek velmi lepil a byl ohebný. Vytvrzovací čas 1 minuta nebyla dostačující. Tvrdost vzorku A9 jsme měřili po týdnu, kdy jsme nechali vzorek dotvrdit v laboratorních podmínkách. I po týdnu bylo možné (silou) vzorek mírně ohnout.

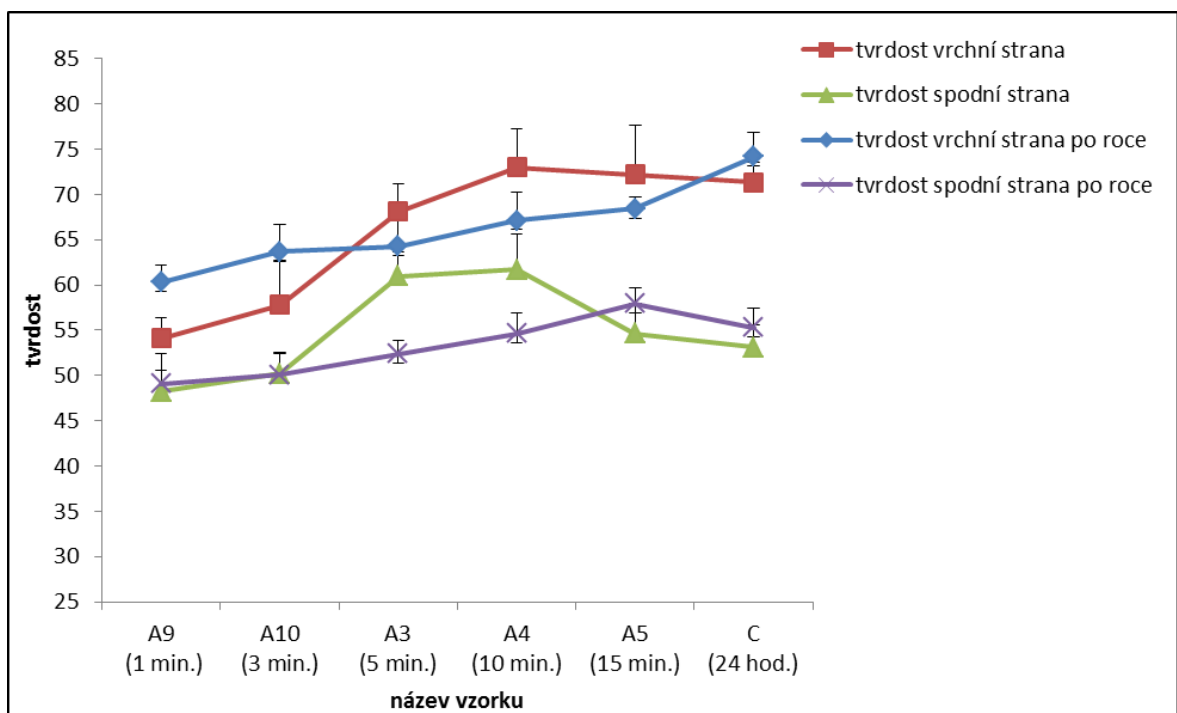
Když porovnáme A4 (10 minut) s A5 (15 minut) tak můžeme vidět, že tvrdost vzorku A4 převyšuje tvrdost vzorku A5, ačkoli byl vzorek A4 vystaven UV záření o 5 minut méně, než druhý zmíněný. Ve tvrdosti na vrchní straně, je minimální rozdíl, naopak ve tvrdosti na spodní straně je dost viditelný rozdíl, dokonce i pryskyřice A3 (5 minut) má větší tvrdost, než pryskyřice A5 (15 minut). Předpokládali jsme, že to bude spíš naopak, že tvrdost bude na obou dvou stranách stoupat s vytvrzovacím časem.

Pryskyřice C, která byla připravena jako standard iniciovaná peroxidem za přítomnosti urychlovače za normální teploty. Dosahuje podobných tvrdostí jako pryskyřice A5 vytvrzovaná 15 minut působením UV světla.

Všechny tvrdosti jsme přesně po roce měřili znova. Z naměřených hodnot můžeme vidět, že tvrdost na vrchní straně pryskyřice se po roce zvětšila pouze u pryskyřice A9 (1 minuta), A10 (3 minuty) a pryskyřice C. U zbylých pryskyřic A4 (10 minut) a A5 (15 minut) tvrdost na vrchní straně klesala.

Z hodnot naměřených po roce je jasné, že došlo u některých pryskyřic k dotvrzení a ke zmenšení rozdílů tvrdostí patrných během prvního měření před rokem. Můžeme říci, že po ročním měření všech vzorků, došlo ke srovnání výkyvu tvrdostí.

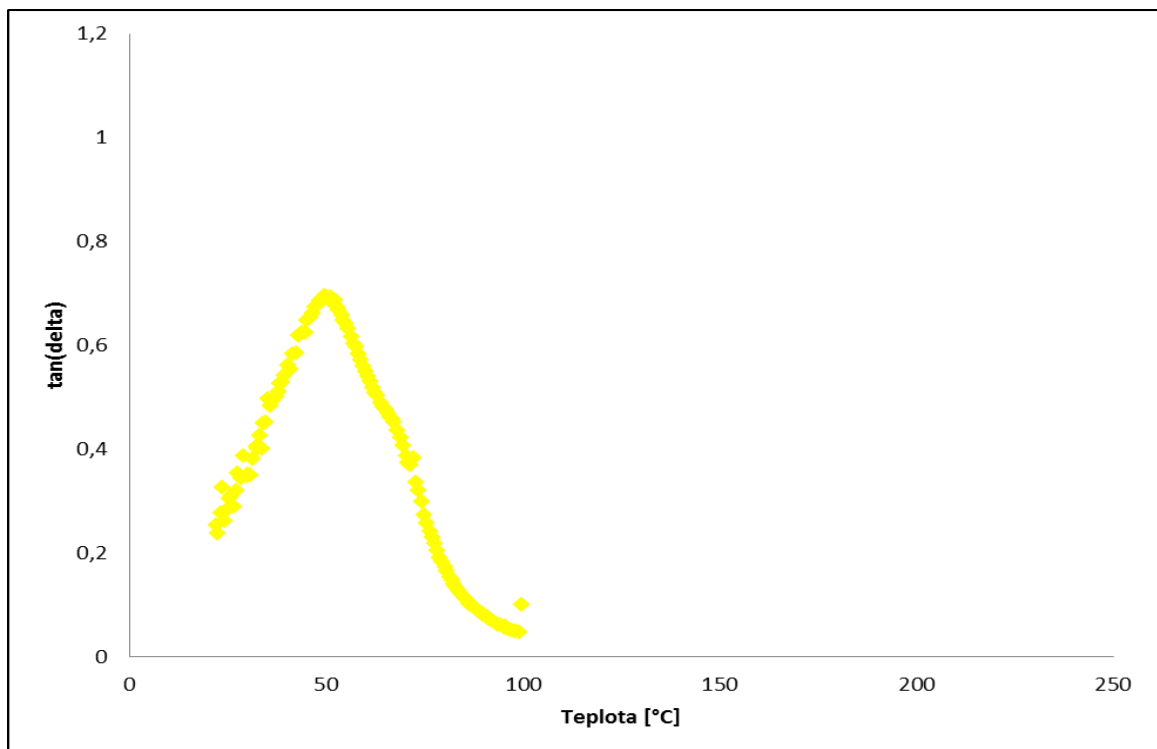




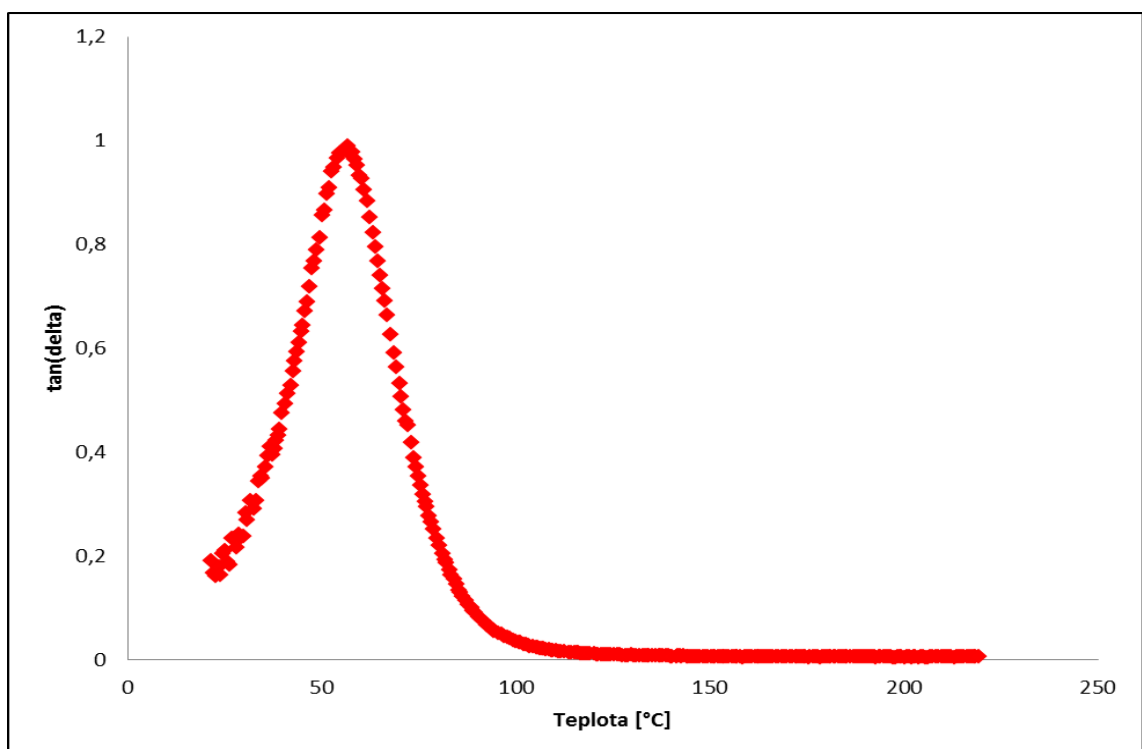
Obr. 35. Grafické znázornění tvrdosti směsi pryskyřic A+C.

### 9.1.2 Vyhodnocení DMA pryskyřic A

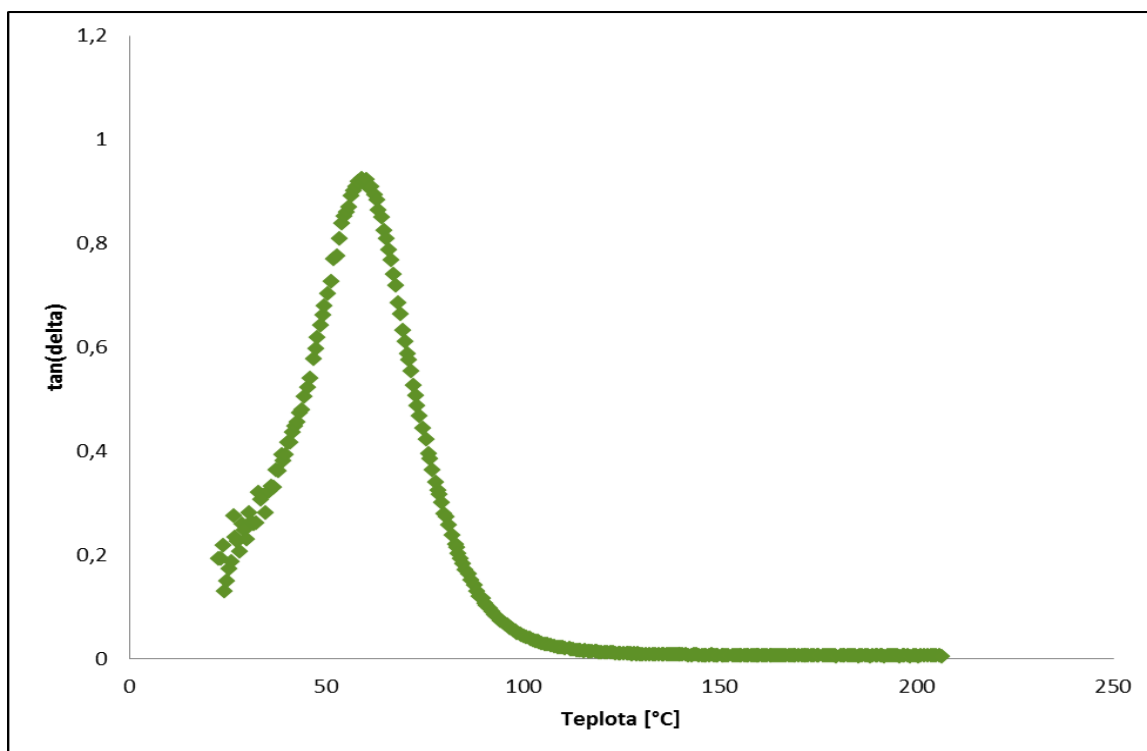
Jednotlivé vytvrzené vzorky pryskyřic byly nařezány na hranolky o rozměru 50x5x2mm a byly podrobeny DMA analýze. Z naměřených dat byly vyhodnocovány teplotní závislosti  $\tan \delta$  a komplexního modulu  $E^*$ .  $\tan \delta$  je ukazatel pohyblivosti částic, čím je vyšší hodnota tím jsou jednotlivé segmenty pohyblivější a v maximální hodnotě můžeme odečíst teplotu skelného přechodu. Komplexní dynamický modul pružnosti  $E^*$  nám charakterizuje viskoelastické vlastnosti je dán podílem napětí a deformace. Komplexní modul je dán součtem reálné a imaginární složky modulu. Reálná složka komplexního modulu  $G'$  se nazývá soufázový dynamický modul a je mírou tuhosti materiálu, imaginární složka  $G''$  je označována jako ztrátový dynamický modul a je zpožděn o úhel  $\delta$  oproti napětí. Je mírou přeměny mechanické energie v tepelnou. Pík  $\tan \delta$  nám znázorňuje poměr disipované energie k energii uložené v jednom cyklu, během deformace vzorku při teplotě skelného přechodu. Je to reakce viskoelastického materiálu na použitou sílu.  $\tan \delta$  je poměr viskózní a elastické odpovědi materiálu, a ukazuje nám, jaké může být viskózní (velký pík  $\tan \delta$ ) nebo elastické (malý pík  $\tan \delta$ ) chování materiálu při určitých podmínkách.



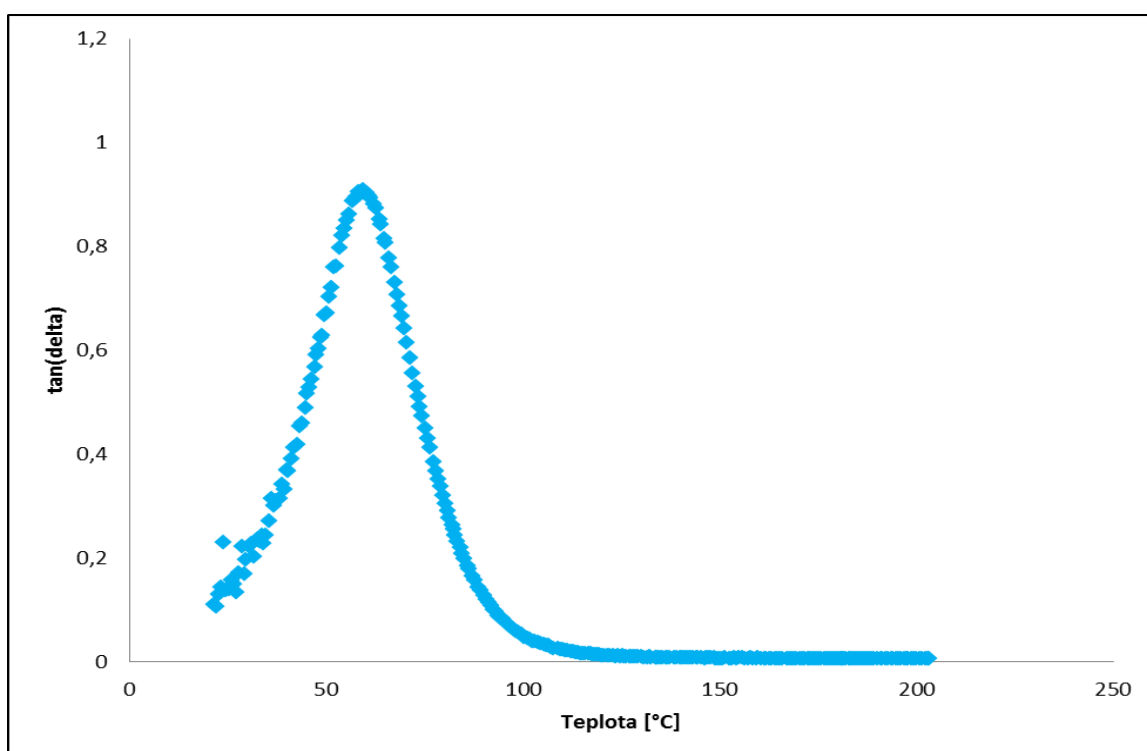
Obr. 36. Průběh změn u pryskyřice A9 vytvrzované 1 minutu.



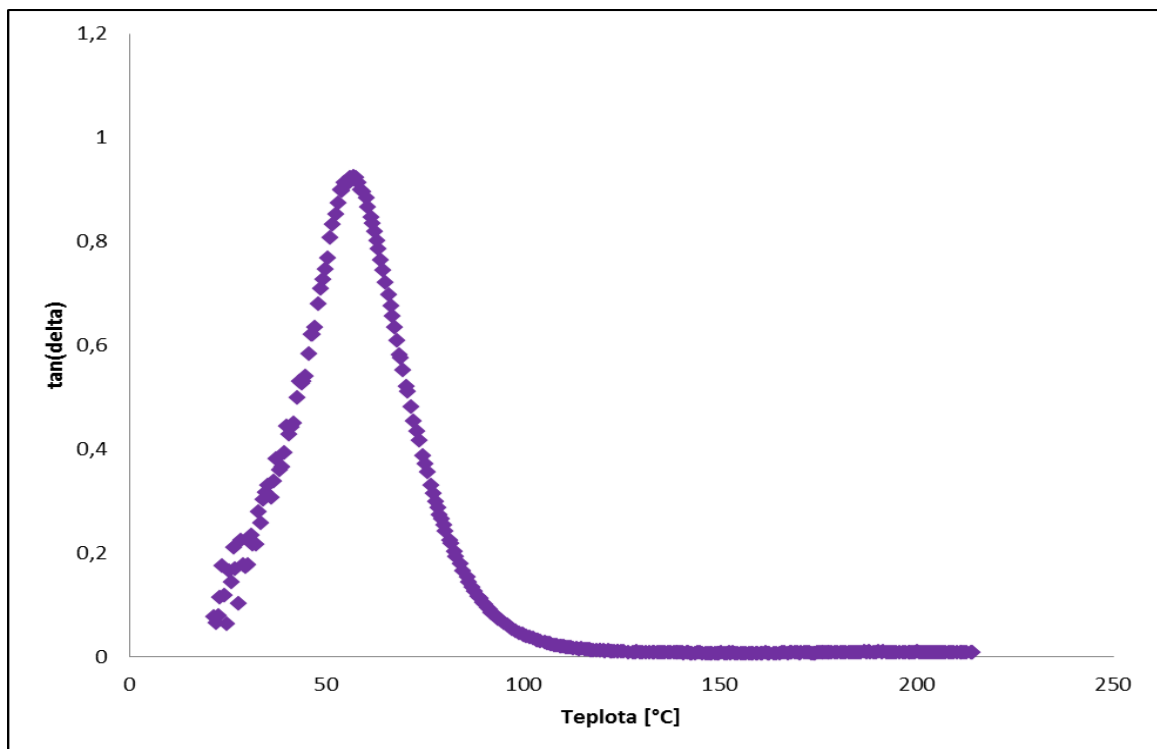
Obr. 37. Průběh změn u pryskyřice A10 vytvrzované 3 minuty.



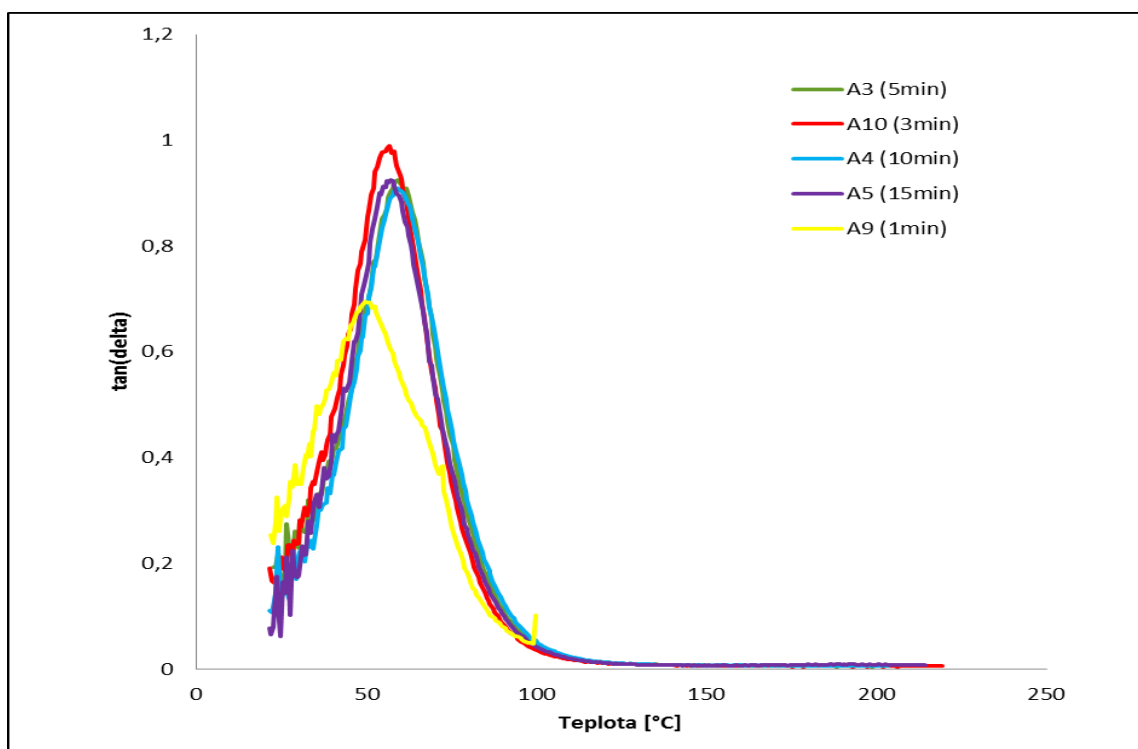
Obr. 38. Průběh změn u pryskyřice A3 vytvrzované 5 minut.



Obr. 39. Průběh změn u pryskyřice A4 vytvrzované 10 minuty.



Obr. 40. Průběh změn u pryskyřice A5 vytvrzované 15 minuty.



Obr. 41. Průběh změn mechanických vlastností u pryskyřic A.

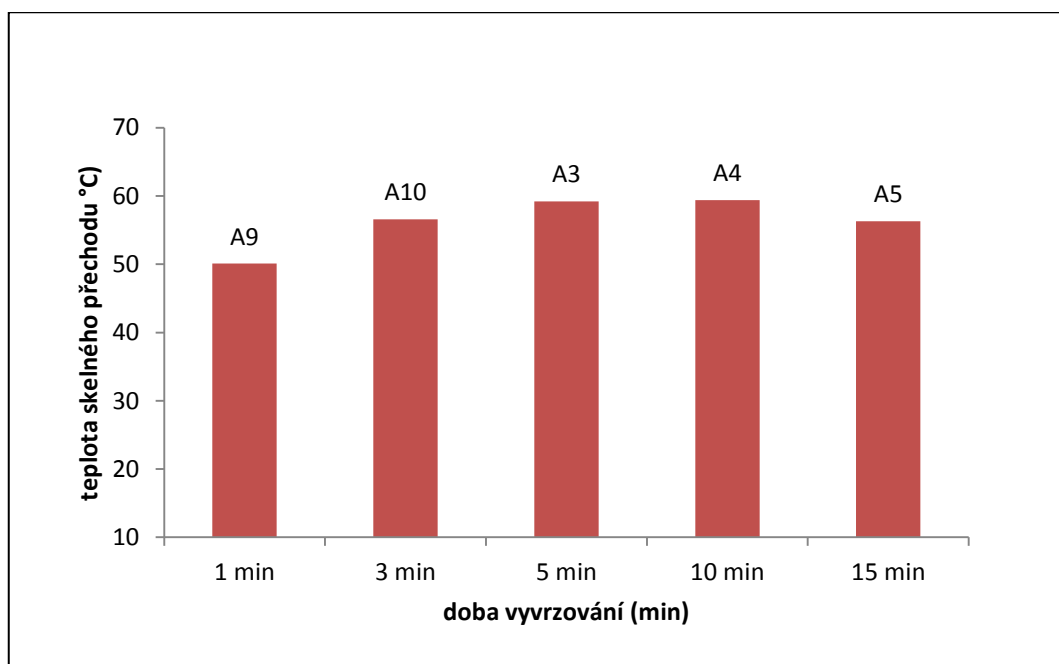
Největší rozdíl z naměřených hodnot ztrátového faktoru můžeme pozorovat u vzorku A9, vytvrzovaného 1 minutu. Pík u tohoto vzorku začíná na nejvyšší hodnotě  $\tan \delta$  a je podstatně širší. Oproti dalším vzorkům, připraveným z identické směsi vykazoval při

normální teplotě jiné chování. Jako u jediného vzorku došlo okolo 100°C k přetržení. Můžeme pozorovat, že s větším vytvrzovacím časem píky začínají na nižší hodnotě  $\tan \delta$ .

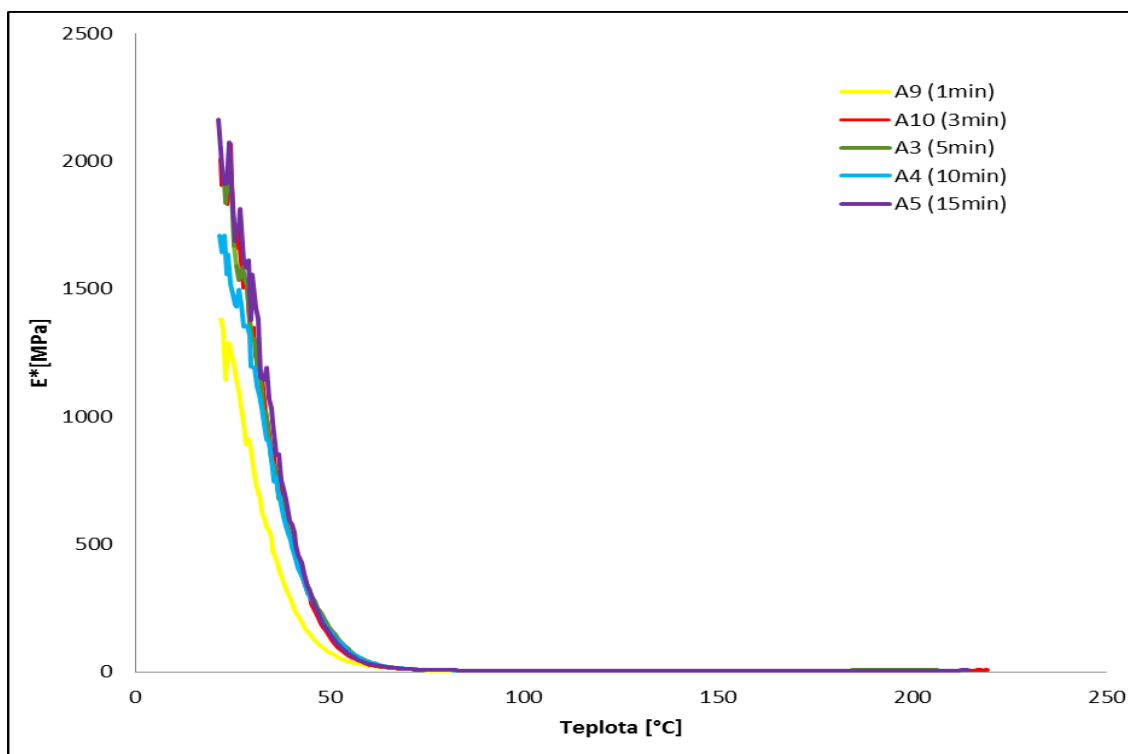
Tab. 5. Teploty skelného přechodu při různých vytvrzovacích časech pryskyčice A.

vzorek	vytvr. čas	T <sub>g</sub> (°C)
A9	1 min	50.1
A10	3 min	56.6
A3	5 min	59.2
A4	10 min	59.4
A5	15 min	56.3

Z výšky píku  $\tan \delta$  (obr. 42) jsme odečetli teplotu skelného přechodu pro jednotlivé vzorky. Teplota skelného přechodu (tab.5, obr.43) nám poukazuje na vytvrzenost vzorků, tzn., že čím vyšší byl pik  $\tan \delta$ , tím byl vzorek lépe vytvrzen. Z grafu je patrné, že největšího vytvrzení jsme dosáhli u vzorku vytvrzovaného 10 min. Když porovnáme vzorky vytvrzované 3 min. (A10) a 5 min. (A3) s vzorkem, který dosáhl největší T<sub>g</sub> tak vidíme, že už vzorek vytvrzovaný 5 min. dosahoval téměř stejného tg. Naopak vzorek vytvrzovaný 15 min (A5) měl nižší T<sub>g</sub>, než pryskyčice A4 (10 min.)



Obr. 42. Teplota skelného přechodu pro jednotlivé vzorky.



Obr. 43. Závislost modulu na teplotě u pryskyřic A.

Největší počáteční hodnotu komplexního modulu jsme zaznamenali u A5 (15 min.), pak A3 (5 min) a A10 (3 min.), potom až A4 (10 min.) a nakonec A9 (1 min.). U všech vzorků hodnota modulu výrazně klesá s roztoucí teplotou.

## 9.2 Vyhodnocení pryskyřic B

Směs B byla připravena z pryskyřice POLYLITE 33406 – 00 a fotoinicátoru Irgacure 2022 (2%). Vzdálenost vytvrzování byla 20cm a vytvrzovací časy byly: 1 minuta, 3 minuty, 5 minut, 10 minut a 15 minut. Směs C byla připravená z pryskyřice POLYLITE 33406 – 00 akceleratoru a peroxidu, tvrzená po dobu 24h.

### 9.2.1 Vyhodnocení tvrdosti pryskyřic B

Měření tvrdosti i vyhodnocení tvrdosti bylo prováděno úplně stejně jako u předchozích vzorků. Jednotlivé vzorky jsme měřili 5 krát z horní strany a 5 krát ze spodní strany, z naměřených dat jsme vypočetli průměr. Vrchní stranou je myšlená část vzorku, na kterou přímo dopadaly UV paprsky, spodní strana byla v kontaktu s formou.

Tab. 6. Tvrdomosti směsi pryskyřice B + C.

číslo	čas (min)	tvrdost Ø (vrchní strana)	směr. odch	tvrdost (vrchní strana) po roce	směr. odch	tvrdost Ø (spodní strana)	směr. odch	tvrdost (spodní strana) po roce	směr. odch	Tloušťka (mm)
B9	1	49,7	4,8	57,2	1,5	46,1	3,2	48,2	2,6	2,3
B10	3	69,2	3,1	65,8	1,6	59,6	2,2	55,3	2,2	2,4
B2	5	69,6	5,6	67,5	1,5	68,5	2,4	54,7	0,5	2,5
B3	10	75,5	2,5	68,0	1,4	74,3	2,4	55,1	2,3	2,4
B5	15	78,3	1,2	69,9	3,3	75	1,7	53,8	1,0	2,4
C		71,3	2,2	74,2	2,6	53,1	2,5	55,3	2,1	2,5

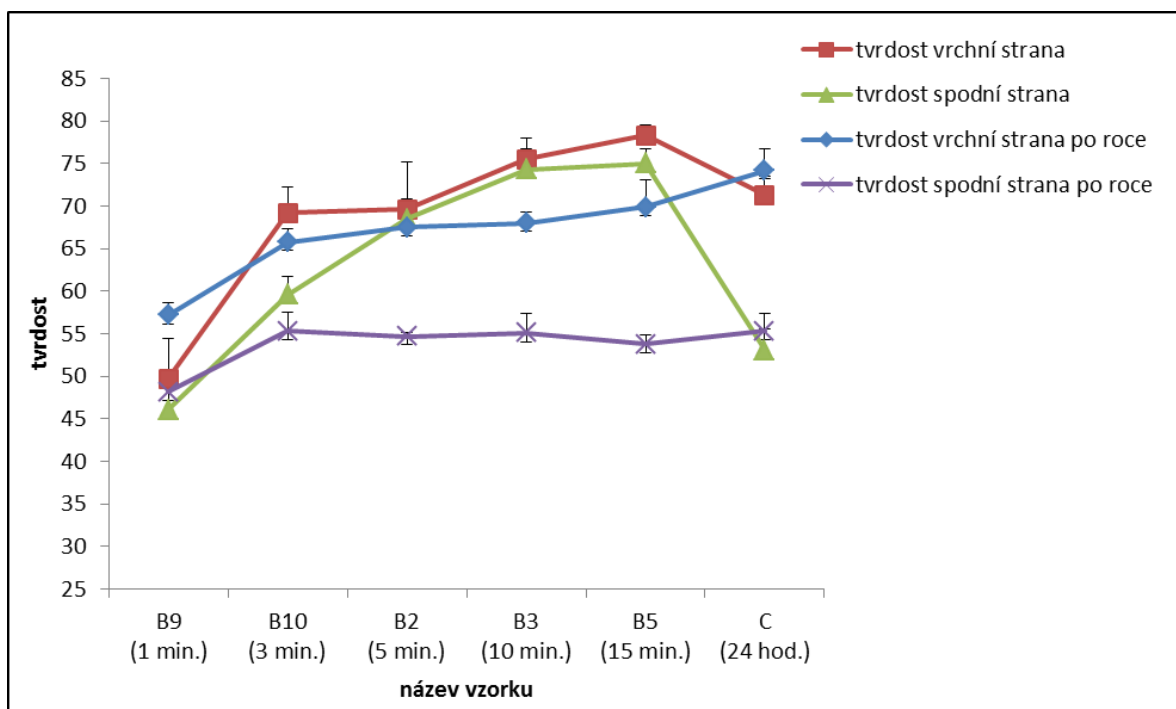
Stejně jako u předchozích vzorků, i u pryskyřic B stoupala tvrdost s vytvrzovacím časem.

V tab. 6. Můžeme vidět tvrdosti pryskyřic. Vzorek B9 vytvrzovaný pouze 1 minutu nebylo možné měřit tvrdost po vytvrzení. Byl velmi ohebný a lepil, na změření tvrdosti jsme čekali týden, ale i poté bylo možné, ikdyž za použití určité síly, vzorek ohnout. Můžeme říct, že vytvrzovací doba 1 minuty, nebyla dostačující, ačkoli vzorek B9 (měřený po týdnu) dosahoval dobrých tvrdosti jak z vrchní, tak se spodní strany. Vzorek B9 dosahoval, na rozdíl od vzorku A9 (oba vytvrzované 1 minutu) nižší tvrdosti, ale u dalších pryskyřic už to bylo úplně obráceně. V dalších vytvrzovacích časech už jasně svou tvrdostí převyšovaly pryskyřice B.

Největší tvrdosti dosáhl vzorek B5 vytvrzovaný 15 minut, avšak moc velký rozdíl mezi pryskyřicí B3 (10 minut) a B5 v naměřených hodnotách tvrdosti nebyl.

Pryskyřice C, byla vytvrzována působením denního světla po dobu 24h. Dosahuje podobných tvrdostí na vrchní straně, jako pryskyřice B2 vytvrzovaná 5 minut působením UV světla. Svou tvrdostí na spodní straně pryskyřice C zdaleka nedosahuje takových tvrdostí jako pryskyřice B2.

Měření tvrdosti jsme pro zajímavost udělali i po roce. Jak lze vidět na tab.6., a na obr. 44. U pryskyřic, které byly vytvrzovány kratší dobu, docházelo k dotvrzování. Můžeme vidět, že u pryskyřic B10 (3 minuty), B2 (5 minut), B3 (10 minut) a B5 (15 minut) došlo ke snížení tvrdosti jak na vrchní straně, tak na spodní straně. Naopak u pryskyřice B9 vytvrzovaného 1 minutu a vzorku C (24h na denním světle) došlo po ročním měření ke zvětšení tvrdosti na obou stranách vzorku. Jak je patrné z obr. 44., došlo k srovnání tvrdosti měřených po roce.

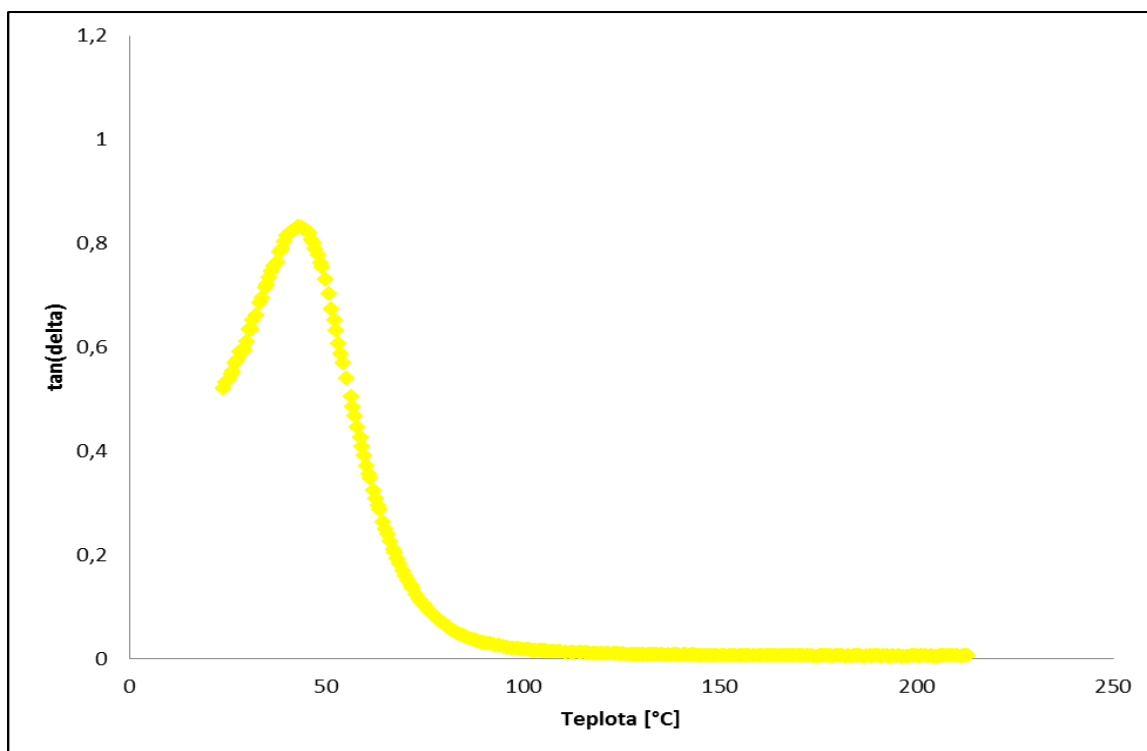


Obr. 44. Grafické znázornění tvrdosti směsi pryskyřic B+C.

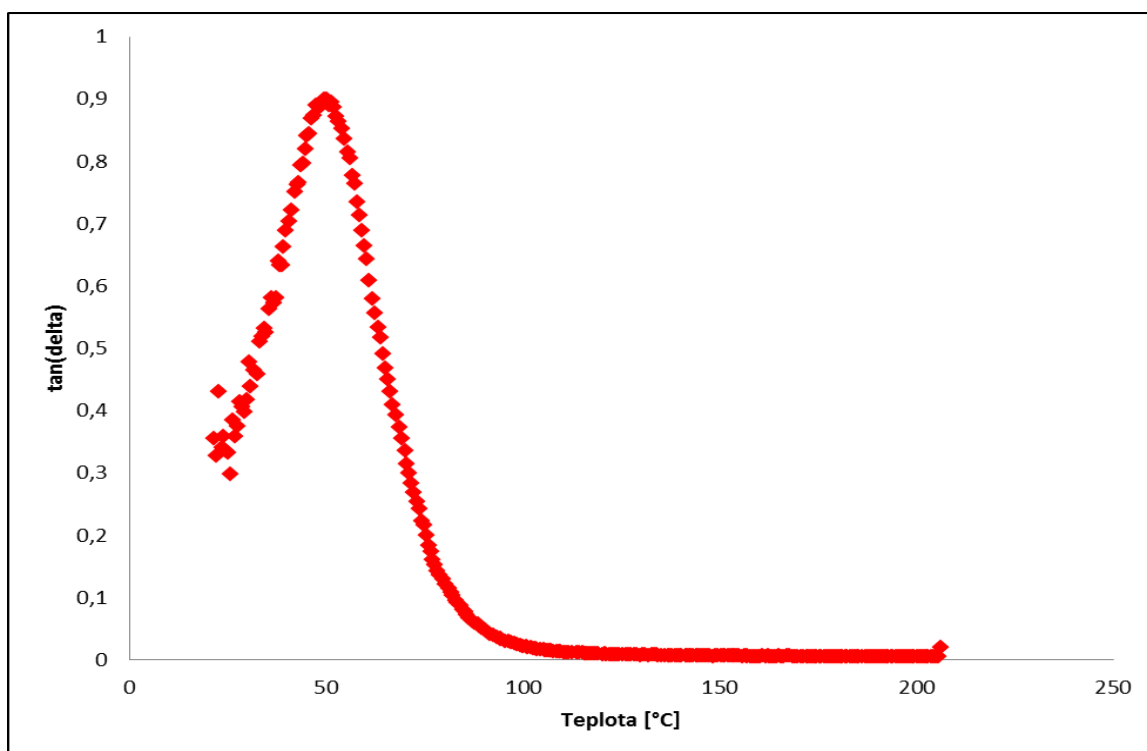
### 9.2.2 Vyhodnocení DMA pryskyřic B

Stejně jako u pryskyřic A jsme i vzorky pryskyřic B nařezali na hranolky o rozměru 50x5x2mm a podrobili DMA analýze. Z naměřených dat jsme vyhodnotili teplotní závislosti  $\tan \delta$  a komplexního modulu  $E^*$ .  $\tan \delta$  je ukazatel pohyblivosti částic, čím je vyšší hodnota tím jsou jednotlivé segmenty pohyblivější a v maximální hodnotě můžeme odečíst teplotu skelného přechodu.  $\tan \delta$  je poměr viskózní a elastické odpovědi materiálu, a ukazuje nám, jaké může být viskózní (velký pík  $\tan \delta$ ) nebo elastické (malý pík  $\tan \delta$ ) chování materiálu při určitých podmínkách. Komplexní dynamický modul pružnosti  $E^*$  nám charakterizuje viskoelastické vlastnosti, je dán podílem napětí a deformace. Je dán součtem reálné a imaginární složky modulu. Reálná složka komplexního modulu  $G'$  se nazývá soufázový dynamický modul a je mírou tuhosti materiálu, imaginární složka  $G''$  je označována jako ztrátový dynamický modul a je zpožděn o úhel  $\delta$  oproti napětí. Je mírou přeměny mechanické energie v tepelnou

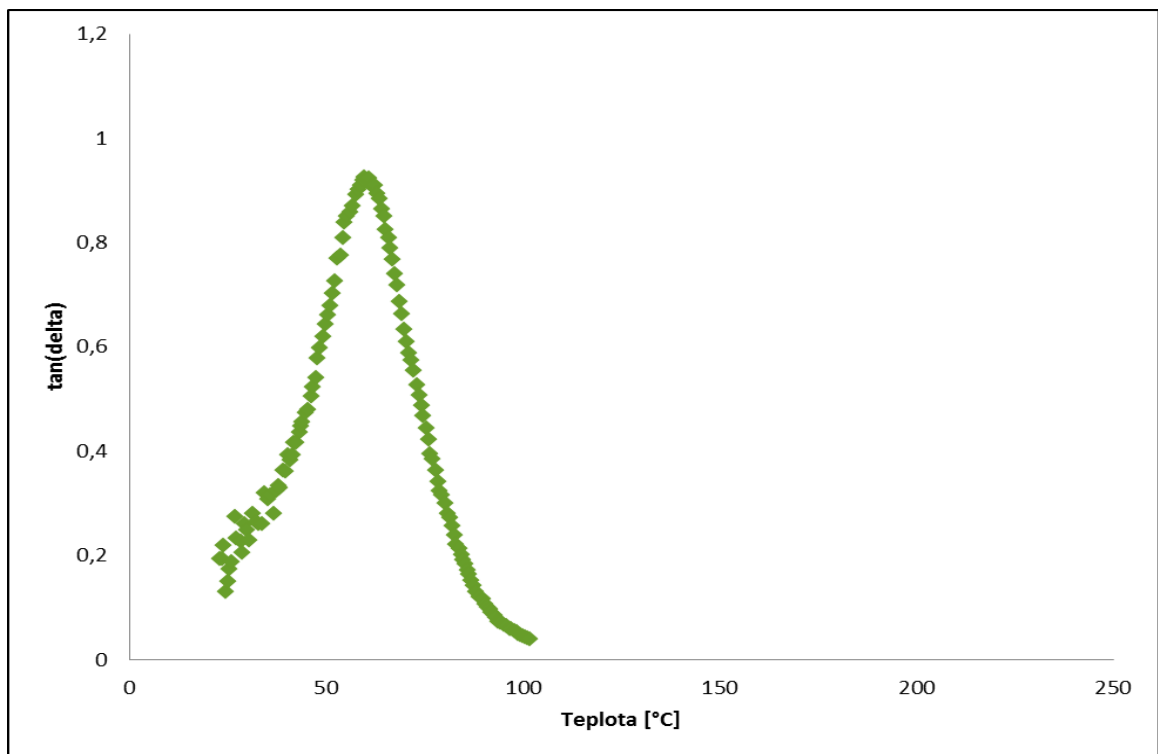




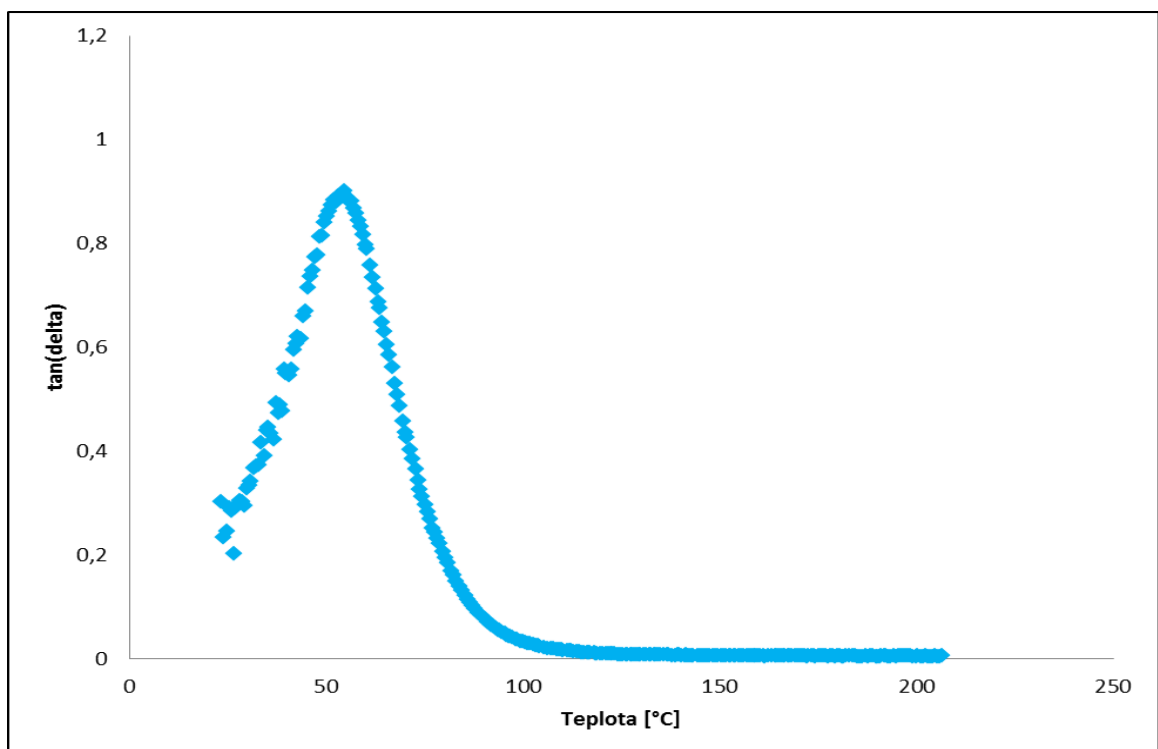
Obr. 45. Průběh změn u pryskyřice B9 vytvrzované 1 minutu.



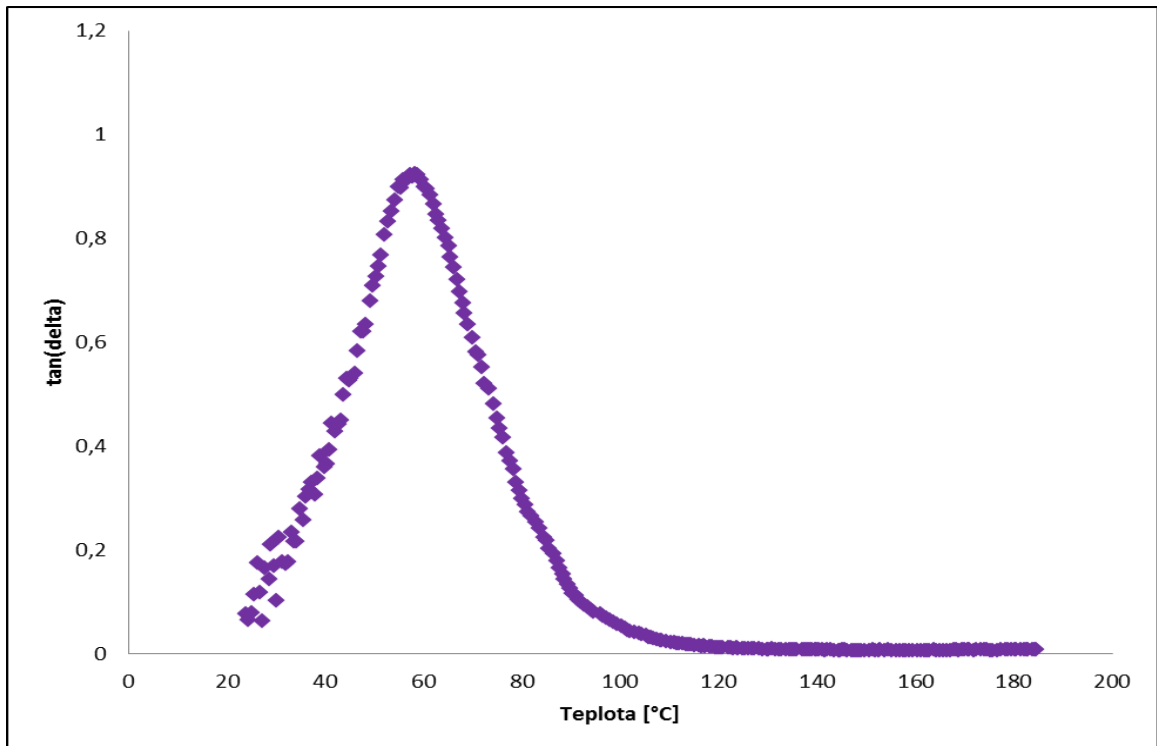
Obr. 46. Průběh změn u pryskyřice B10 vytvrzované 3 minuty.



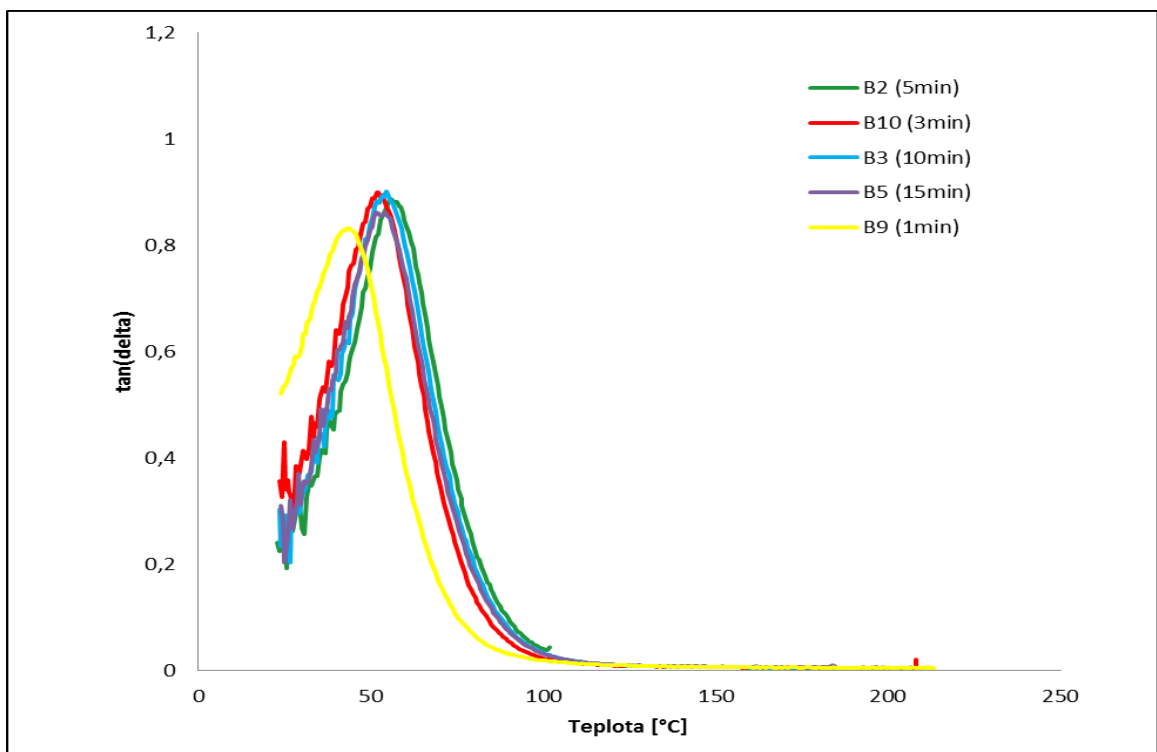
Obr. 47. Průběh změn u pryskyřice B2 vytvrzované 5 minut.



Obr. 48. Průběh změn u pryskyřice B3 vytvrzované 10 minut.



Obr. 49. Průběh změn u pryskyřice B5 vytvrzované 15 minut.



Obr. 50. Průběh změn mechanických vlastností u pryskyřic B.

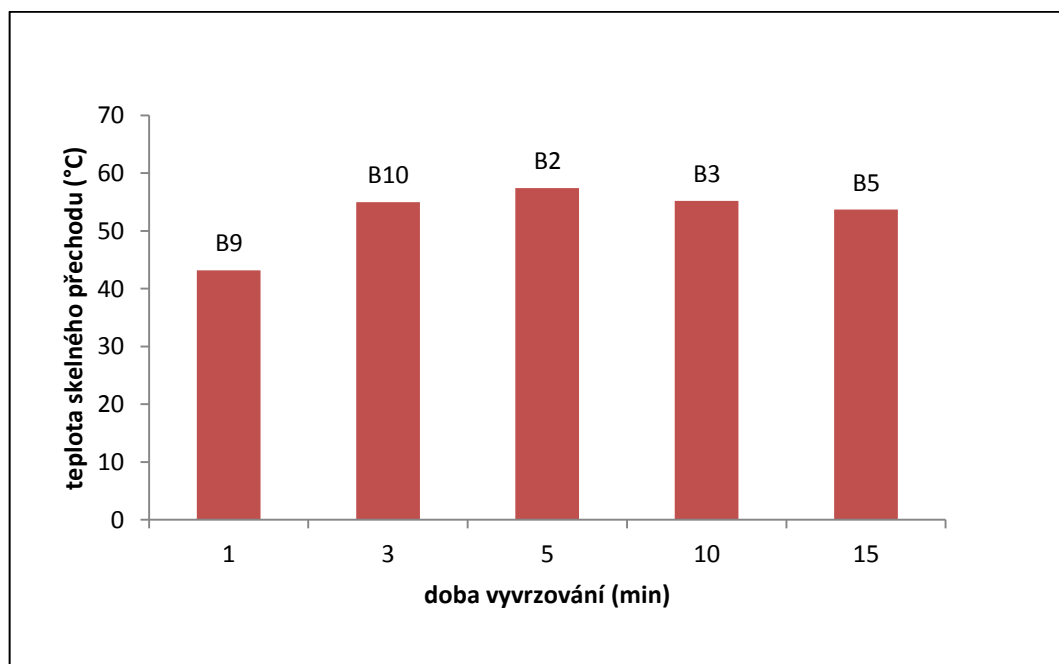
Z obr. 50 můžeme vidět, že graf pryskyřice B9 vytvrzované 1 minutu se výrazně liší od ostatních pryskyřic B. Jeho teplota skelného přechodu je v okolí 45°C a samotný graf

začíná na nejvyšší hodnotě  $\tan \delta$ . Další vzorky pryskyřic B mají velmi podobný pik  $\tan \delta$ , až navzorek B2 vytvrzovaný 5 minut, kde došlov okolí  $100^{\circ}\text{C}$  došlo k utržení vzorku během namáhání. Oproti pryskyřicím A, začínají grafy pryskyřic B na vyšších hodnotách  $\tan \delta$ .

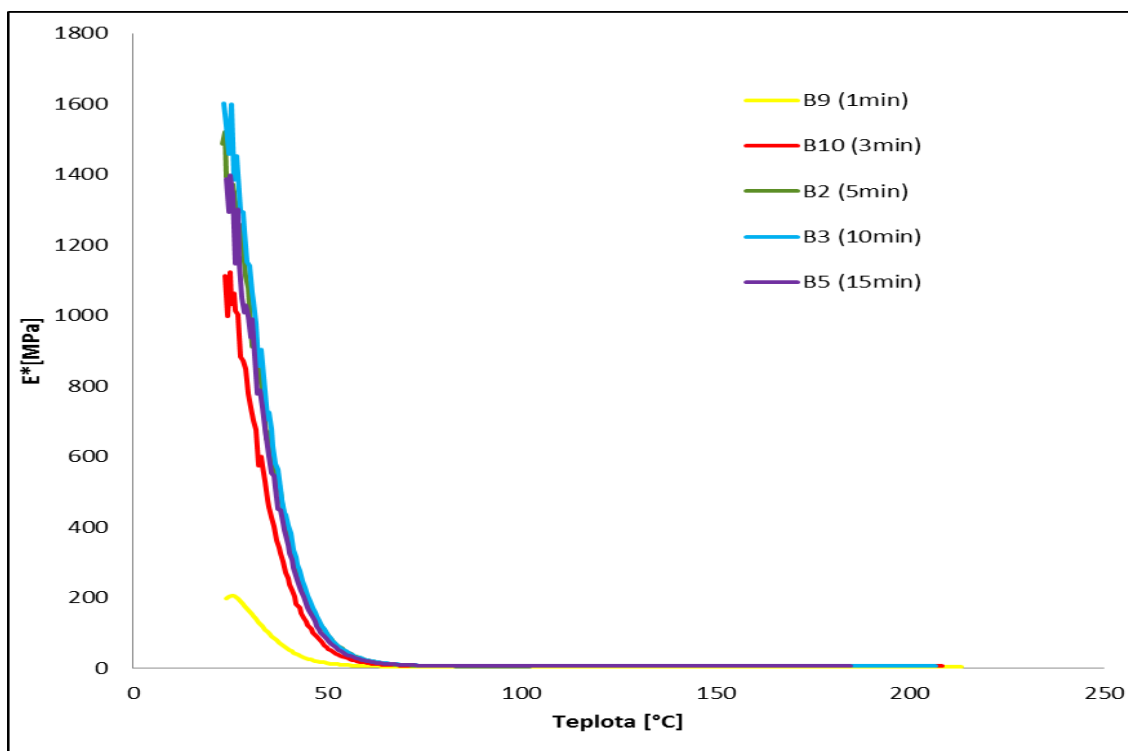
Tab. 7. Teploty skelného přechodu při různých vytvrzovacích časech pryskyřice B.

vzorek	vytvr. čas	Tg ( $^{\circ}\text{C}$ )
B9	1 min	43.2
B10	3 min	55
B2	5 min	57.4
B3	10 min	55.2
B5	15 min	53.7

Z výšky piků  $\tan \delta$  (obr. 50) jsme odečetli teplotu skelného přechodu pro jednotlivé vzorky. Teplota skelného přechodu (tab.7, obr.51) nám poukazuje na vytvrzenost vzorků, tzn., že čím vyšší byl pik  $\tan \delta$ , tím byl vzorek lépe vytvrzen. Z grafu je patrné, že největšího vytvrzení jsme dosáhli u vzorku vytvrzovaného 5 min. Vzorky B10 a B3 mají téměř identické hodnoty Tg. Vzorek B5, vytvrzovaný 15 min má menší hodnotu Tg, než vzorek vytvrzovaný pouhé 3 min. (B10).



Obr. 51. Teploty skelného přechodu pro jednotlivé vzorky pryskyřice B.



Obr. 52. Závislost modulu na teplotě u pryskyřic B.

Největší počáteční hodnotu komplexního modulu jsme zaznamenali u B3 (10 min.), potom B2 (5 min.), B5 (15 min.), B10 (3 min.) a na konec B9 (1 min.). Zajímavé je, že vzorky B2 (5 minut) a B3 (10 minut) dosáhly většího množství energie než vzorek B5, který byl vytvrzován 15 minut.

U všech vzorků klesá hodnota modulu s rostoucí teplotou, pouze vzorek B9 (1 min.) se oproti dalším vzorkům velmi liší. Jeho hodnota komplexního modulu je velmi nízká. Už okolo teploty 50°C dosahuje minima.

### 9.3 Vyhodnocení vzorků laminátů ze směsi A (ozn. LA)

Ručně laminované vzorky připravené ze směsi A a skelného vlákna byly vytvrzovány UV zářením v časech 1, 3, 5 a 10 min. Byly vyhodnocovány tvrdosti z obou stran a naměřené hodnoty komplexního modulu a ztrátového faktoru na přístroji DMA.

#### 9.3.1 Výsledky tvrdosti laminátů LA

Stanovení tvrdosti jsme měřili na kuličkovém tvrdoměru typu Shore D. Měření jsme opakovali 5krát a vypočetli průměr, stejně jsme měřili vzorky i po roce.

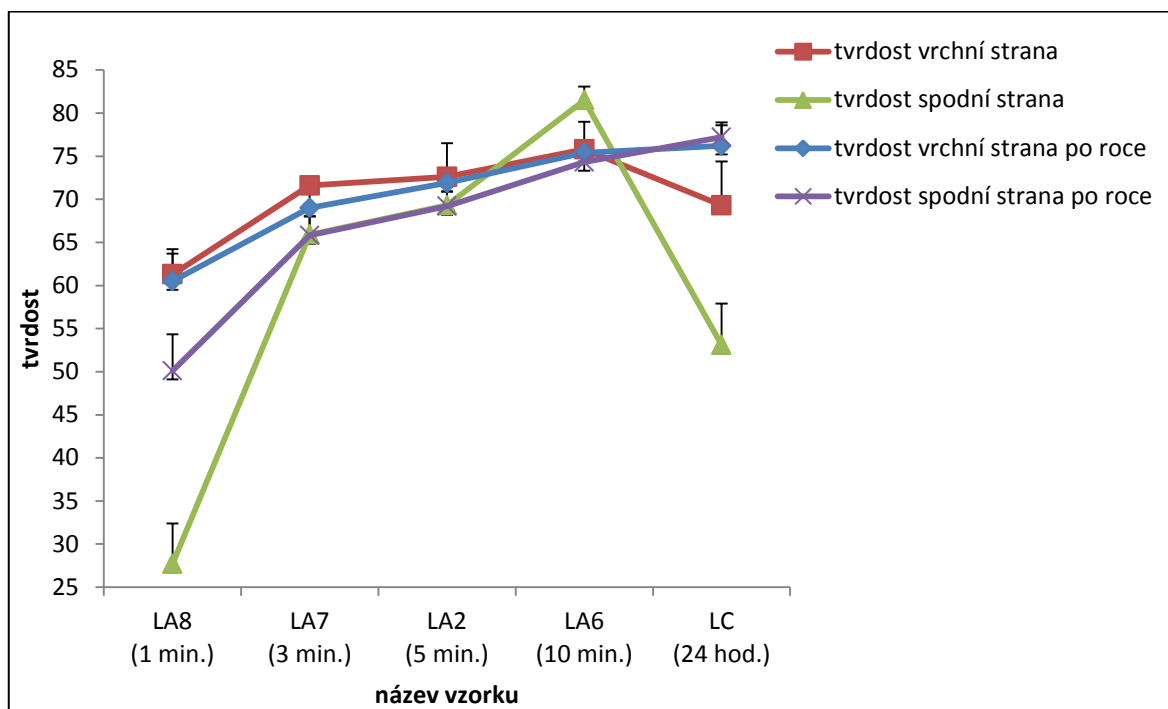
Tab. 8. Tvrdosti materiálů naměřených na laminátech A + C.

číslo	čas (min)	tvrdost Ø (vrchní strana)	směr. odch	tvrdost (vrchní strana) po roce	směr. odch	tvrdost Ø (spodní strana)	směr. odch	tvrdost (spodní strana) po roce	směr. odch	tloušťka (mm)
LA8	1	61,3	2,4	60,5	3,7	27,7	4,7	50,1	4,3	2,9
LA7	3	71,6	0,8	69	2,2	65,9	3,5	65,8	2,2	2,9
LA2	5	72,6	3,9	71,9	1,7	69,3	1,6	69,2	2,3	2,9
LA6	10	75,8	3,2	75,4	1,1	81,5	1,6	74,3	1,0	2,8
LC		69,3	5,1	76,2	2,4	53,1	4,8	77,2	1,7	2,5

Jak lze předpokládat, s rostoucí dobou působení záření se zvyšuje stupeň zesíťování pryskyřičné matrice, což dokazují rostoucí hodnoty tvrdosti, a to jak u vrchní strany vzorku tak i u spodní strany. V případě doby ozařování 1 minuta vzorek laminátu vykazuje poměrně slušnou hodnotu tvrdosti z vrchní strany, ale ze spodní strany je hodnota tvrdosti výrazně nižší. Co je ale zajímavé, je fakt, že po deseti minutách ozařování vzorku dosahuje ze spodní strany vyšší hodnoty tvrdosti než u vrchní strany vzorku, na kterou přímo svítila UV lampa.

Vzorek označený LC, který můžete vidět v Tab. 8. a v obr. 53 je vzorek laminátu, který byl vytvrzován tradiční metodou za působení kobaltového urychlovače a organického peroxidu při teplotě místnosti po dobu 24h. Byl připraven jako standard pro porovnání vlastností UV vytvrzených laminátů. Z naměřených hodnot je zřejmé, že hodnot tvrdosti standardu dosahují UV vytvrzené vzorky již po 3 minutách vytvrzování (LA 7).

Tvrdosti měřené po roce, nevykazují tak výrazné rozdíly, tak jako tomu bylo u čistých pryskyřic. K výraznějšímu rozdílu došlo u vzorku LC, kde vzrostly tvrdosti z obou dvou stran, a u vzorku



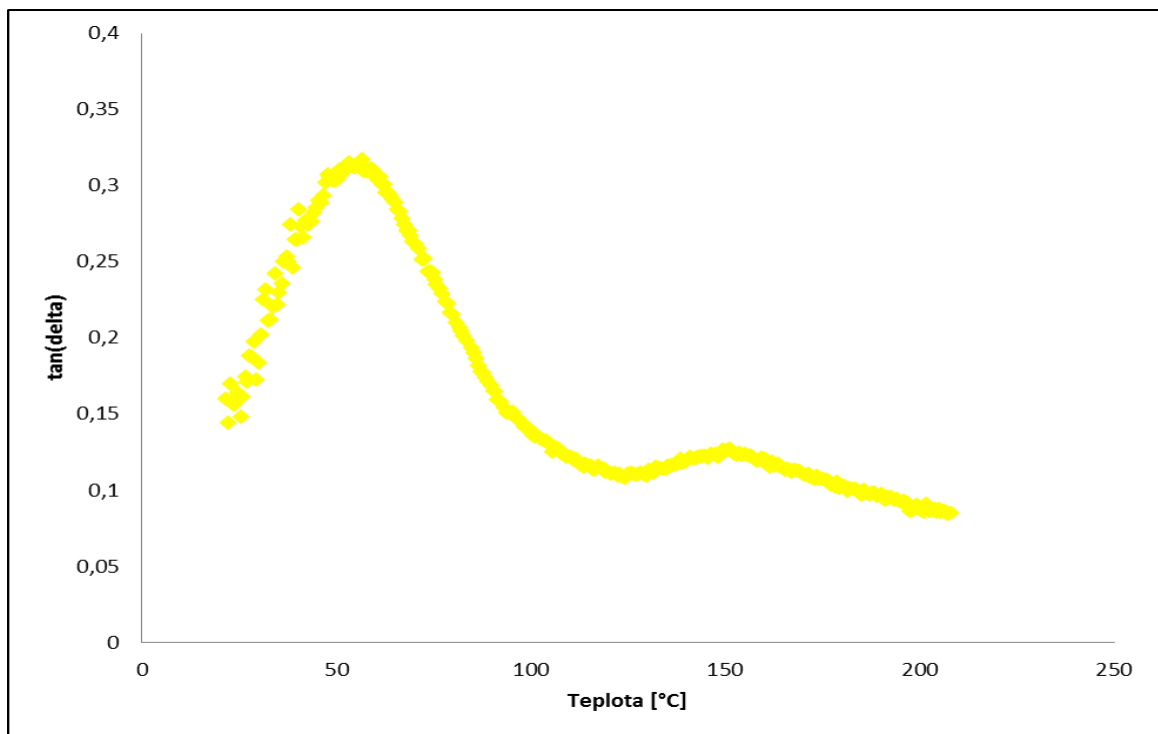
Obr. 53. Grafické znázornění tvrdosti laminátů A+C.

### 9.3.2 Výsledky měření DMA pro vzorky laminátů ze směsi A (ozn. LA)

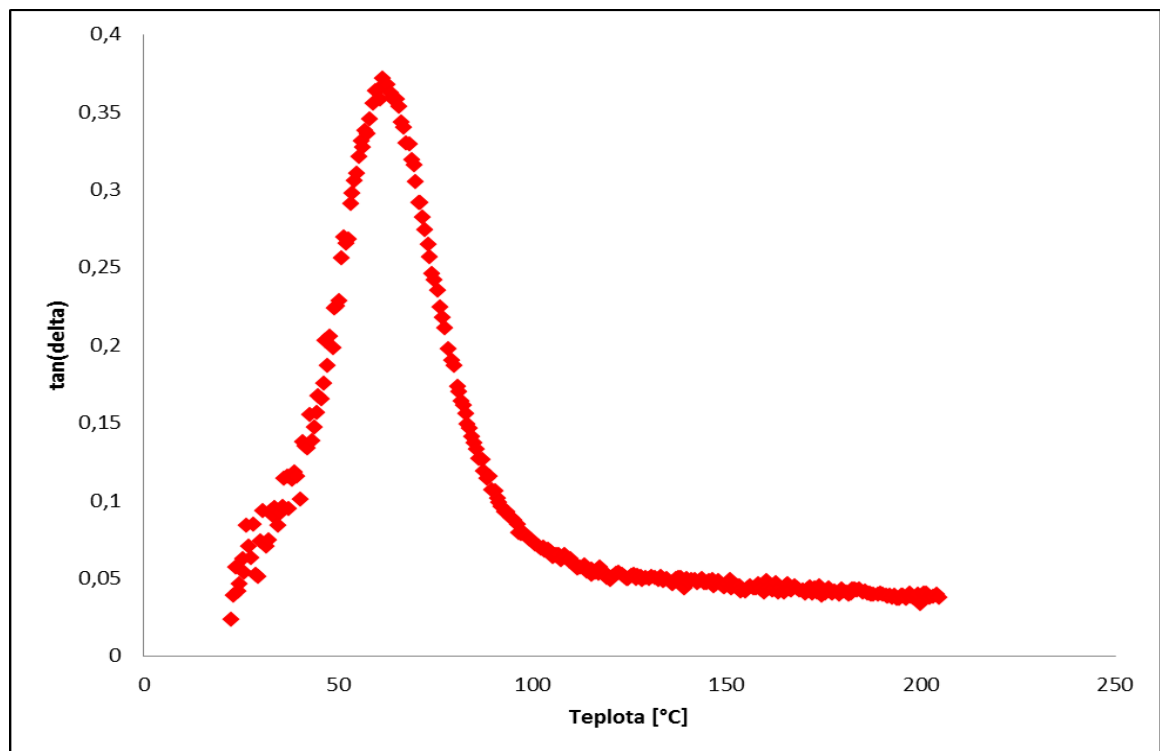
Stejně jako u pryskyřic i vzorky laminátů byly nařezány na hranolky 50x5x2mm a byly podrobeny DMA analýze. Z naměřených dat byly vyhodnocovány teplotní závislosti  $\tan \delta$  a komplexního modulu  $E^*$ .

$\tan \delta$  je ukazatel pohyblivosti částic, v maximální hodnotě můžeme odečíst teplotu skelného přechodu.  $\tan \delta$  je poměr viskózní a elastické odpovědi materiálu, a ukazuje nám, jaké může být viskózní (velký pík  $\tan \delta$ ) nebo elastické (malý pík  $\tan \delta$ ) chování materiálu při určitých podmínkách.

Komplexní dynamický modul pružnosti  $E^*$  charakterizuje viskoelastické vlastnosti materiálu. Je dán součtem reálné a imaginární složky modulu. Je mírou přeměny mechanické energie v tepelnou.

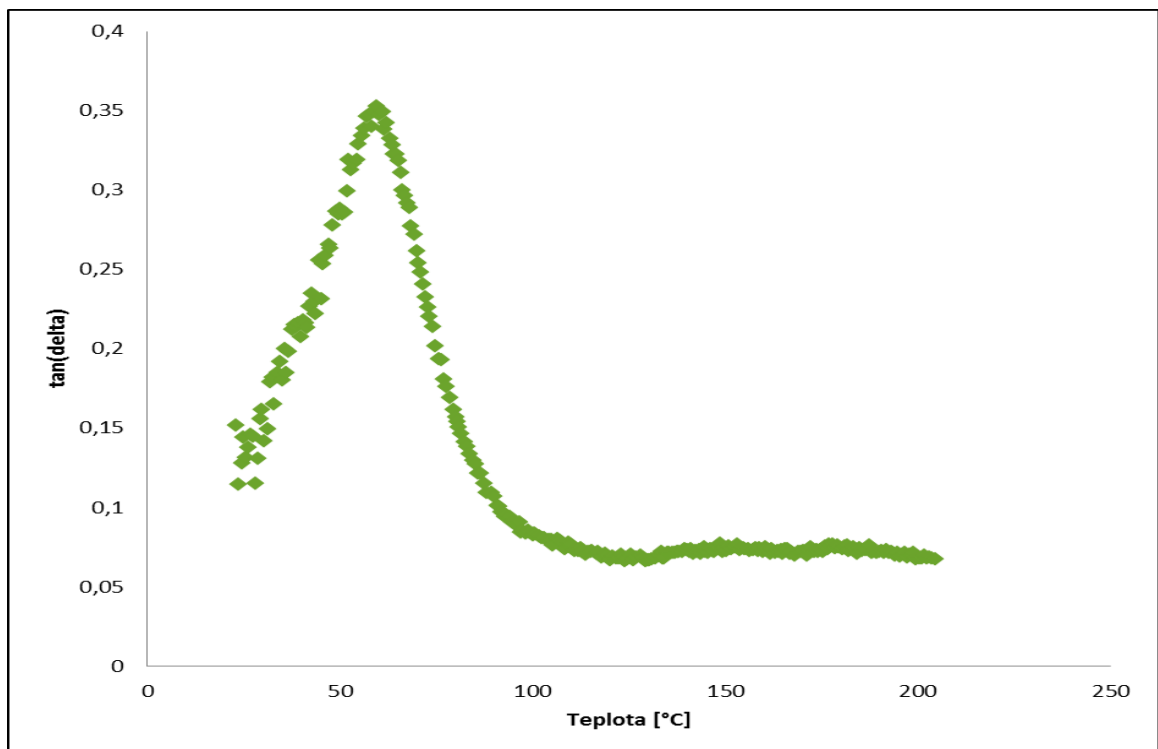


Obr. 54. Průběh změn LA8 vytvřezovaného při 1 minutě.

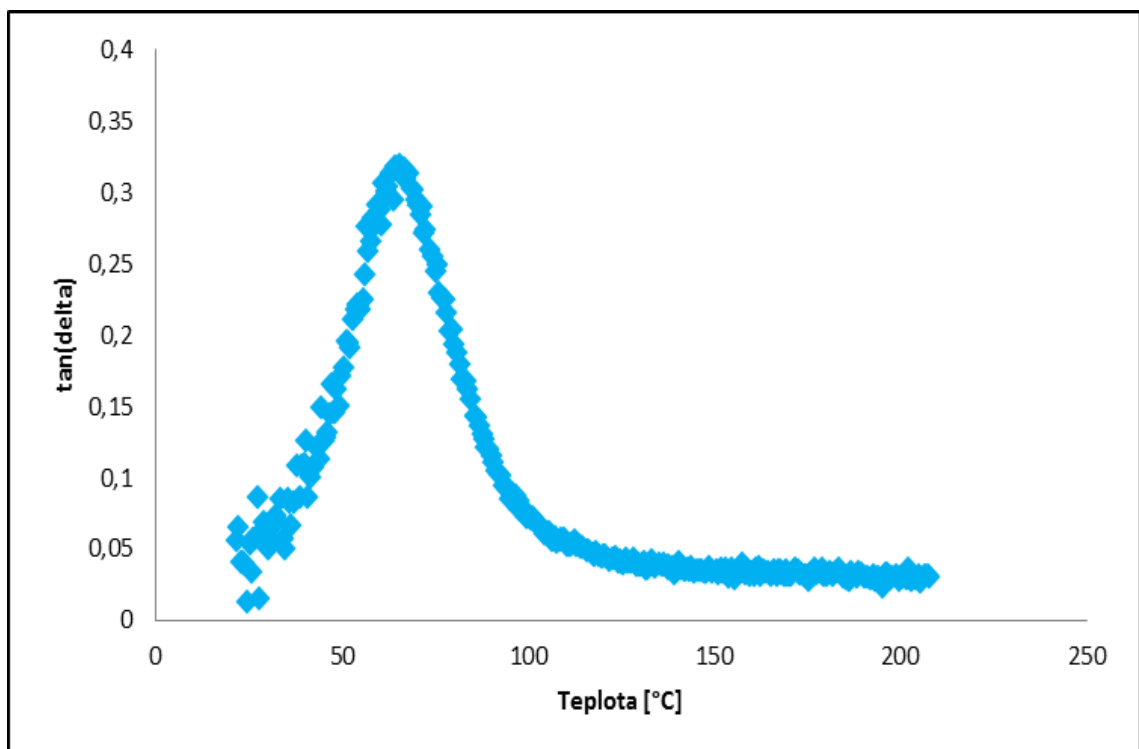


Obr. 55. Průběh změn LA7 vytvřezovaného 3 minuty.

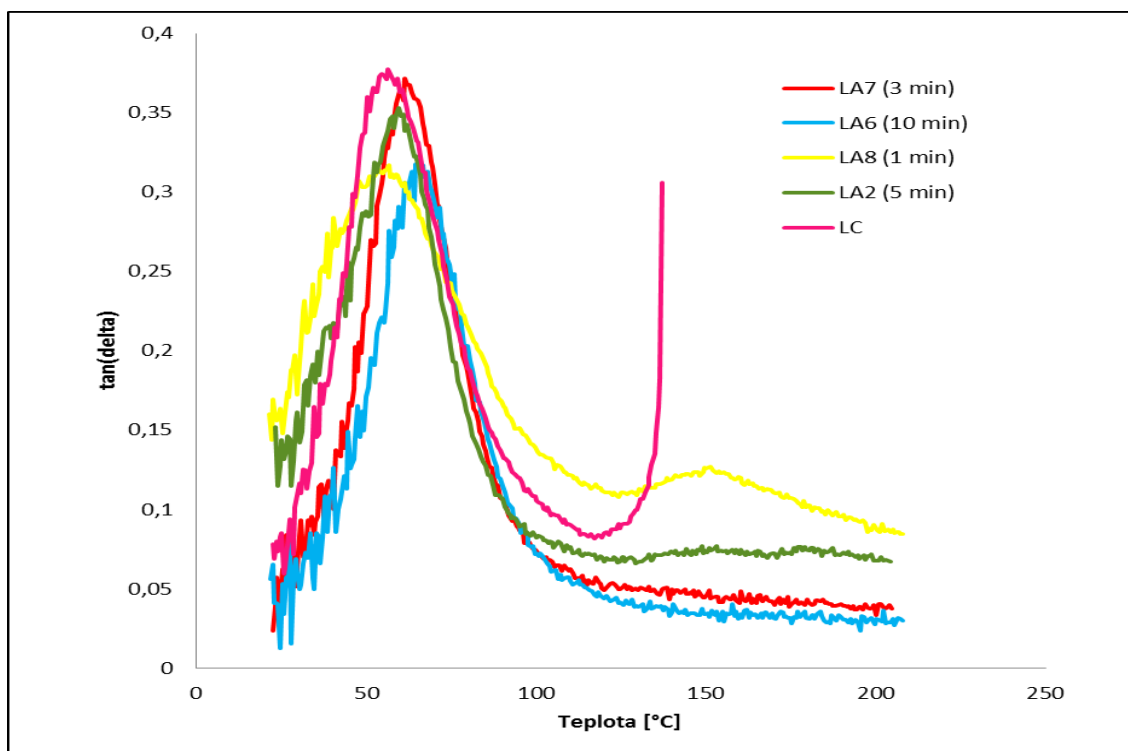




Obr. 56. Průběh změn LA2 vytvrzovaného 5 minut.



Obr. 57. Průběh změn LA6 vytvrzovaného 10 minut.



Obr. 58. Průběh změn mechanických vlastností u laminátů A.

Z naměřených hodnot ztrátového faktoru pro směs A je zřejmý rozdíl zejména u vzorku LA8, který byl vytvrzován pouze 1 minutu a jako u jediného vzorku se ukázal ještě druhý pík v oblasti kolem teploty 150°C. Pík u toho vzorku je podstatně širší a začíná při vyšší hodnotě  $\tan \delta$ , tzn. že už při normální teplotě vykazoval jiné chování než ostatní vzorky. Ale zajímavé je, že pík LA8 dosáhl nejvyšší hodnoty ztrátového činitele v maximu. Taktéž u směsi LA2 (5min) můžeme pozorovat vyšší hodnotu ztrátového činitele na začátku experimentu při normální teplotě. I v oblasti vyšších teplot je hodnota vyšší oproti LA6 a LA7.

Laminát LC, který byl vytvrzován po dobu 24 hodin, při pokojové teplotě, je na obr. 58 označen růžovou barvu. I u něj můžeme vidět, že pík je  $\tan \delta$  je širší zároveň ze všech laminátů dosahuje nejvyšší hodnoty ztrátového činitele.

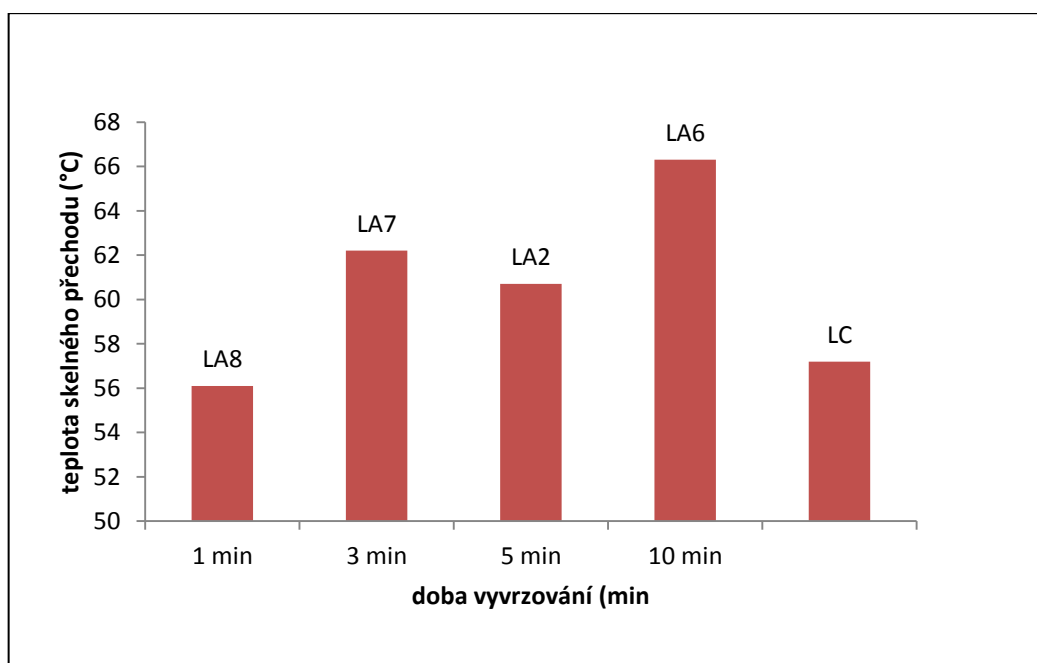
Tab. 9. Teploty skelného přechodu při různých vytvrzovacích časech laminátů A.

vzorek	vytvr. čas	Tg (°C)
LA8	1 min	56.1
LA7	3 min	62.2
LA2	5 min	60.7
LA6	10 min	66.3
LC	24 hod	57.2

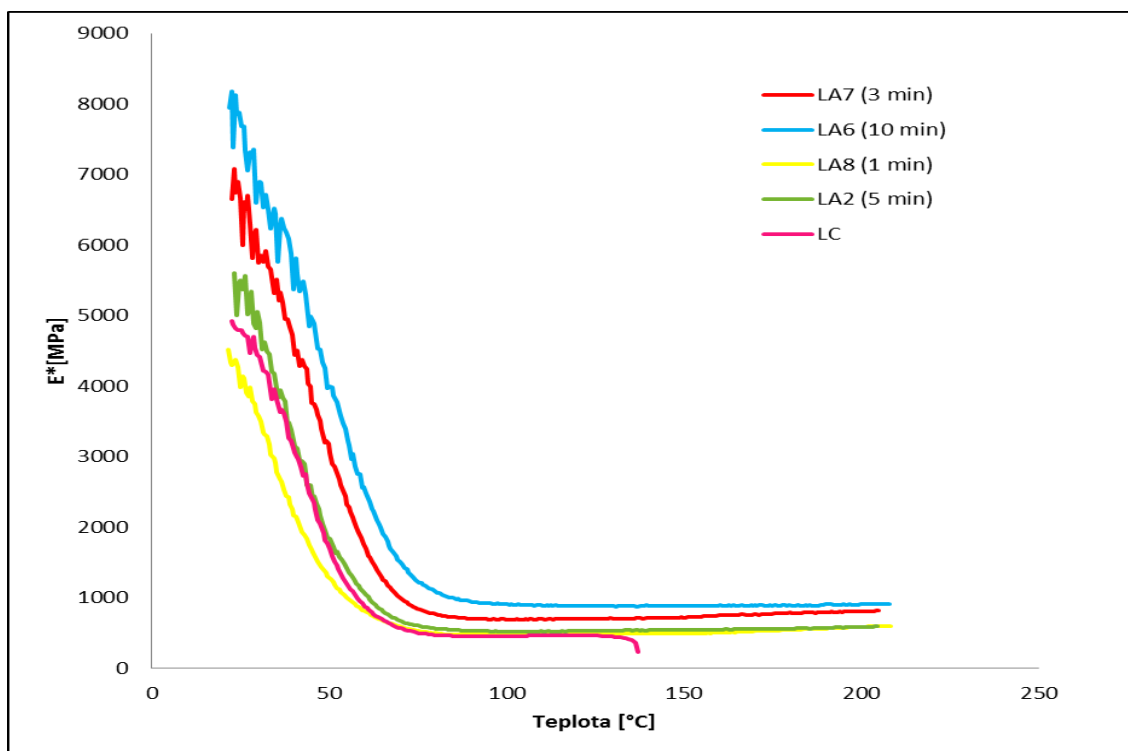
Z výšky píků  $\tan \delta$  (obr. 58) jsme odečetli teplotu skelného přechodu pro jednotlivé vzorky. Teplota skelného přechodu (tab.9, obr.59) nám poukazuje na vytvrzenost vzorků, tzn., že čím vyšší byl pík  $\tan \delta$ , tím byl vzorek lépe vytvrzen.

Z grafu je patrné, že největšího vytvrzení jsme dosáhli u vzorku vytvrzovaného 10 min. (LA6). Druhou největší Tg měl laminát LA7 (3 min.), očekávali jsme, že větší bude vzorek vytvrzovaný 5 min. (LA2).

LC a LA8 mají velmi podobné teploty skelného přechodu.



Obr. 59. Teploty skelného přechodu pro jednotlivé vzorky laminátů LA+ LC.



Obr. 60. Závislost modulu na teplotě laminátů A.

Komplexní modul je největší u LA6 (10min.), pak u LA7 (3 min.) což je velice divné, že převýšil LA2 (5 min.) Nejmenší modul jsme zaznamenali u LA8 (1 min.). Komplexní modul standardu LC se pohybuje na přibližně stejné úrovni jako vzorek vytvrzovaný 5 minut. Přičemž při teplotě kolem 145°C došlo k porušení standardu při namáhání. Všechny ostatní vzorky vydržely namáhání až do konce měření tj. teploty 200°C.

## 9.4 Vyhodnocení laminátů LB

Směs B byla připravena z pryskyřice POLYLITE 33406 – 00 a fotoiniciátoru Irgacure 2022 (2%). Lamináty jsme připravovali metodou kontaktní laminace, vždy jsme dávali 5 vrstev skelné rohože. Kovovým válečkem jsme kusy skelné rohože pořádně prosytili předem připravenou směsí. Vytvrzovací vzdálenost byla 20cm. Měření jsme prováděli v časech: 1 minuta, 3 minuty, 5 minut a 10 minut.

### 9.4.1 Vyhodnocení tvrdosti laminátů LB

Stejně jako u všech předchozích jsme vzorky LB měřili 5 krát z vrchní a ze spodní strany, vypočetli jsme průměr a stejné měření jsme provedli o rok později.

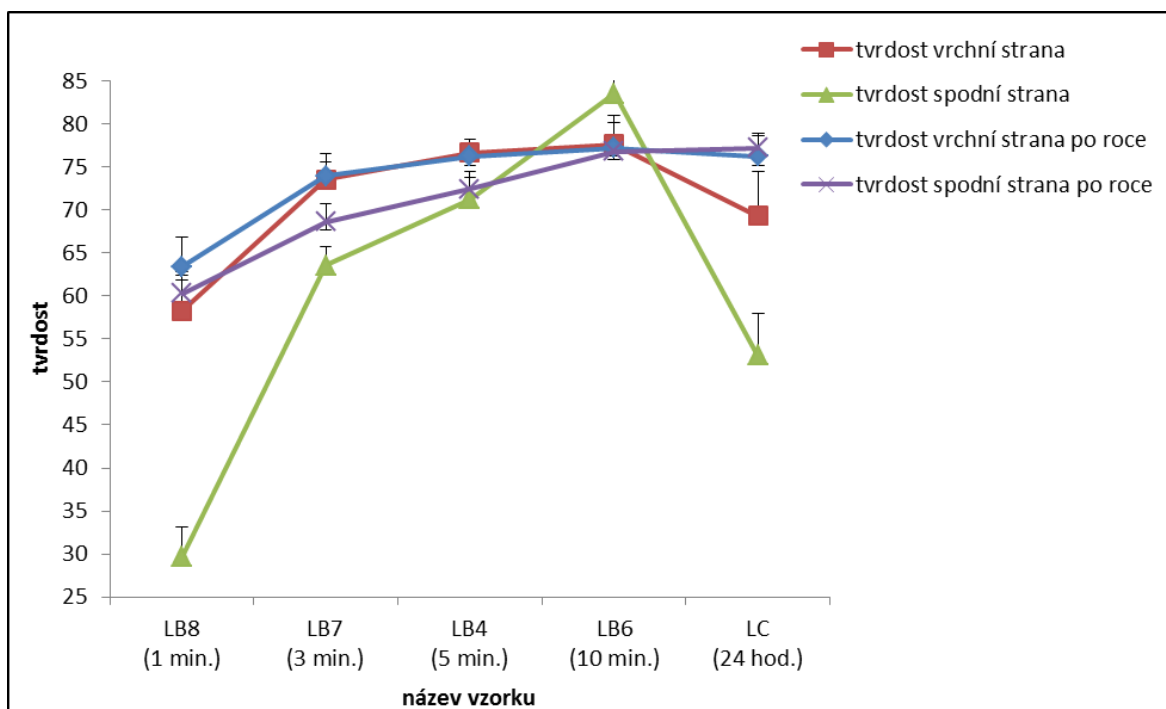
Tab. 10. Tvrdosti materiálů naměřených na laminátech B + C.

číslo	čas (min)	tvrdost Ø (vrchní strana)	směr. odch	tvrdost (vrchní strana) <b>po roce</b>	směr. odch	tvrdost Ø (spodní strana)	směr. odch	tvrdost (spodní strana) <b>po roce</b>	směr. odch	tloušťka (mm)
LB8	1	58,3	3,5	63,4	3,4	29,7	3,5	60,3	2,5	3
LB7	3	73,5	2,1	73,9	2,6	63,5	2,2	68,6	2,1	3,1
LB4	5	76,6	1,6	76,2	1,4	71,2	2,5	72,4	2,0	2,9
LB6	10	77,6	3,4	77,2	2,9	83,5	1,8	76,8	1,3	3
LC		69,3	5,1	76,2	2,4	53,1	4,8	77,2	1,7	2,5

Stejně jako u směsi A, stoupá tvrdost materiálu s vytvrzovacím časem (viz. tabulka 10. a graf 61.). U laminátu LB6 tvrdost na spodní straně výrazně převyšuje tvrdost na vrchní straně, stejně jako u laminátu LA6 (oba tyto lamináty byly vytvrzovány 10 minut).

Pokud bychom srovnali směs A se směsí B, došli bychom k tomu, že až na první vzorek, který byl vytvrzován UV zářením pouze 1 minutu. Všechny další vzorky mají větší tvrdost, než vzorky připravené ze směsi A.

Když se podíváme na výsledky tvrdostí měřených po roce, tak je vidět, že došlo u některých vzorků ke zvýšení tvrdosti. Největšímu rozdílu v tvrdosti došlo u laminátu LB8, který byl vytvrzován pouze 1 minutu, a jeho tvrdost na spodní straně po roce vzrostla o polovinu. Po roce došlo ke srovnání rozdílů tvrdosti mezi jednotlivými vzorky, vytvrzovanými různými časy.



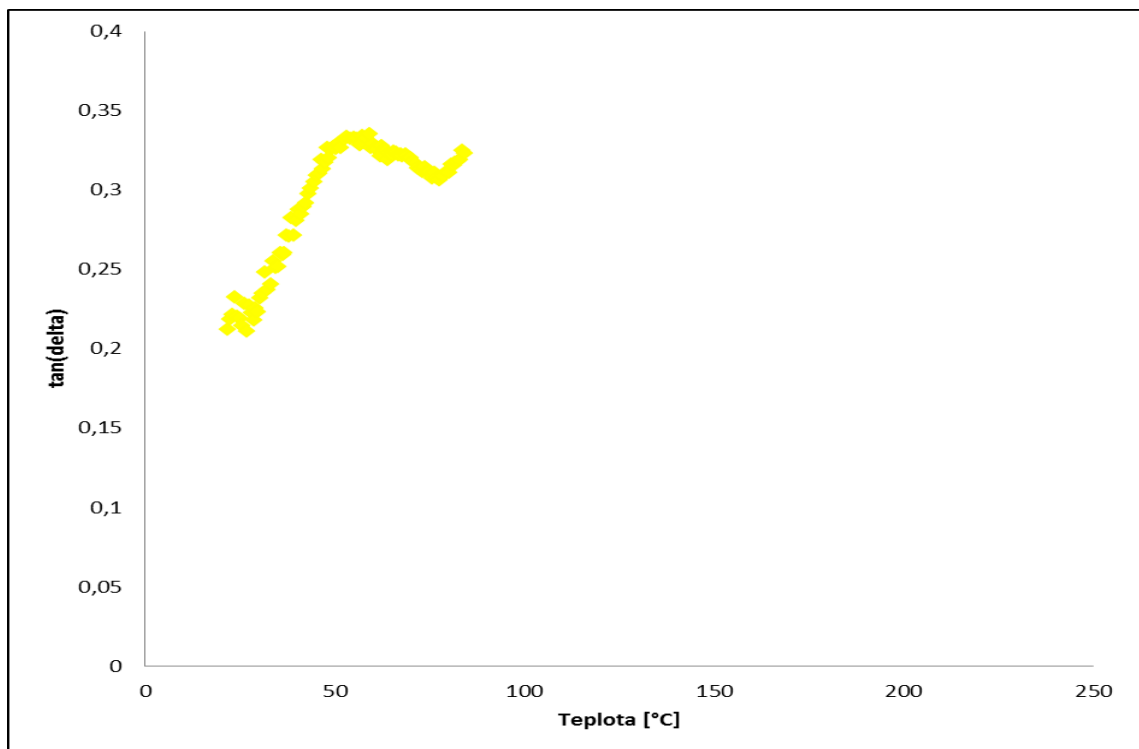
Obr. 61. Grafické znázornění tvrdosti laminátů B.

#### 9.4.2 Vyhodnocení DMA laminátů LB

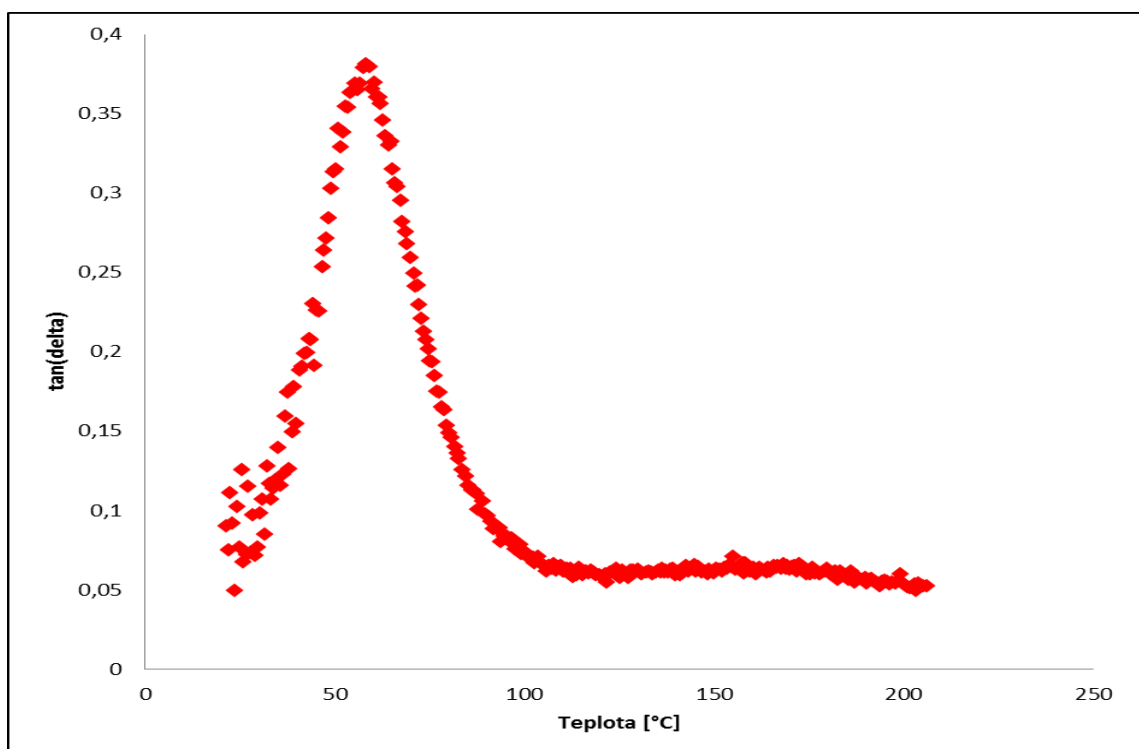
Vzorky laminátů byly nařezány na hranolky o rozměru 50x5x2mm a byly podrobeny DMA analýze. Z naměřených dat byly vyhodnoceny teplotní závislosti  $\tan \delta$  a komplexní modulu  $E^*$ .

$\tan \delta$  je ukazatelem pohyblivosti částic, čím je vyšší hodnota tím jsou jednotlivé segmenty pohyblivější, v maximální hodnotě můžeme odečíst teplotu skelného přechodu. Pík  $\tan \delta$  nám znázorňuje poměr disipované energie k energii uložené v jednom cyklu, během deformace vzorku při teplotě skelného přechodu.

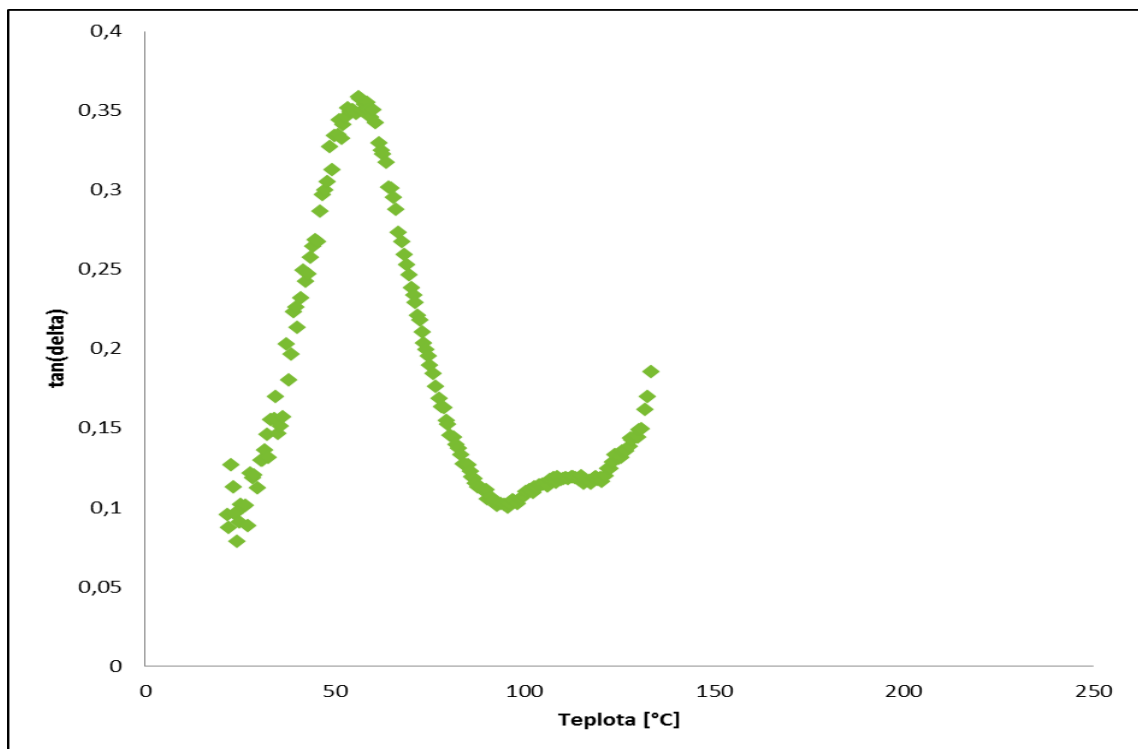
Komplexní dynamický modul pružnosti  $E^*$  charakterizuje viskoelastické vlastnosti, je dán podílem napětí a deformace. Je mírou přeměny mechanické energie v tepelnou.



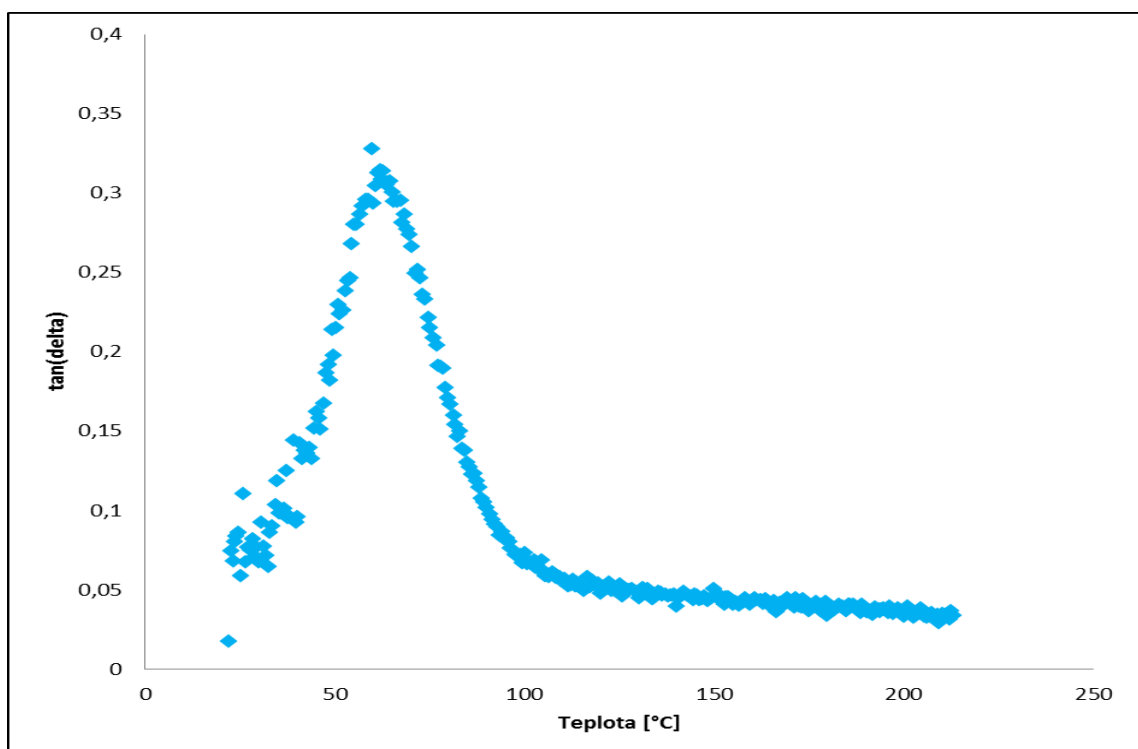
Obr. 62. Průběh změn LB8 vytvrzovaného 1 minutu.



Obr. 63 Průběh změn LB7 vytvrzovaného 3 minuty.

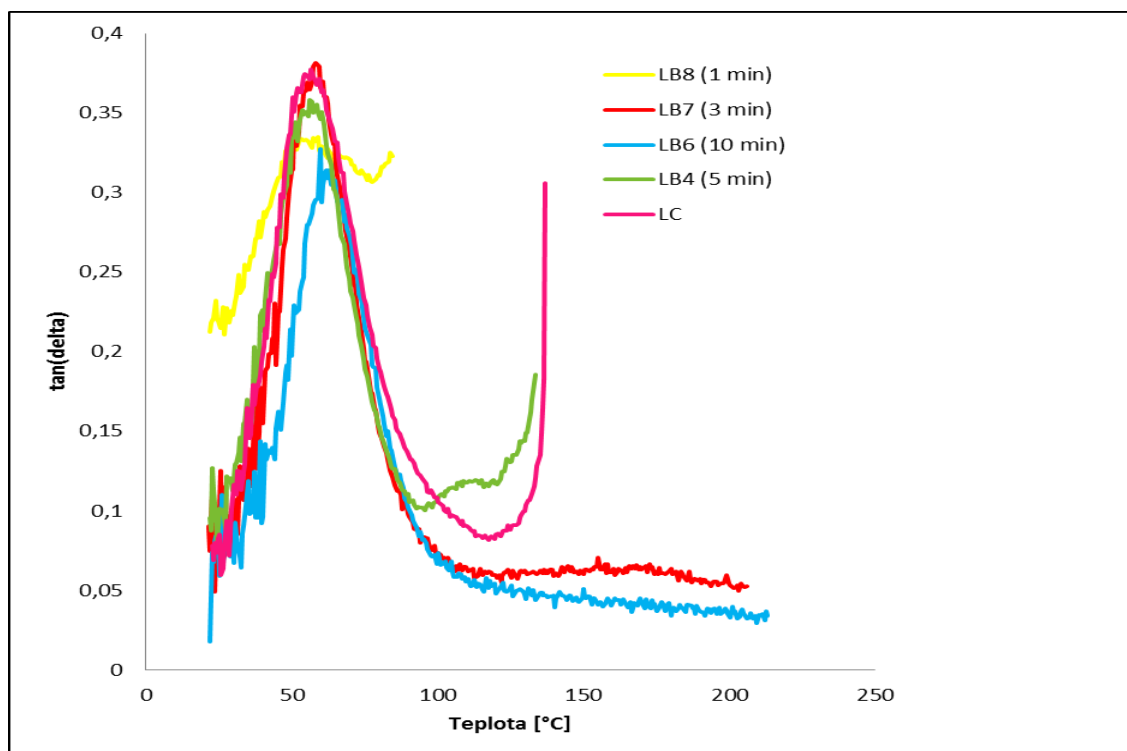


Obr. 64. Průběh změn LB4 vytvrzovaného 5 minut.



Obr. 65. Průběh změn LB6 vytvrzovaného 10 minut.





Obr. 66. Průběh změn mechanických vlastností u laminátů B.

Z obrázku 66. je patrné, že vzorky LB8 a LB4 během namáhání se porušily, přitom vzorek LB8 prasknul už pod teplotou okolo 90°C a vzorek LB6 při teplotě kolem 100°C. Laminát LB8 začíná na nejvyšší hodnotě  $\tan \delta$  a i když nemáme celý graf, tak jde vidět, že graf by byl širší.

Graf začínal poměrně vysoko, co znamená, že jeho tvrdost byla nízká, taky můžeme vidět náznak druhého píku. Stejně jako u LA8 vytvrzovací čas 1 minuta nebyl dostačující a docházelo během zkoušky k dotvrzování materiálu.

LB7 (3 min.) má stejně jako u LA7 (3 min.) největší pík  $\tan \delta$  (viskózní chování LB7 během namáhání).

Laminát LC, který byl vytvrzován po dobu 24 hodin, při pokojové teplotě, je na obr. 42 označen růžovou barvu. I u něj můžeme vidět, že pík je  $\tan \delta$  je širší a v okolí teploty 145°C graf stoupá. Zároveň společně s laminátem LB7 (3 minuty) dosahují nejvyšší hodnoty ztrátového činitele.

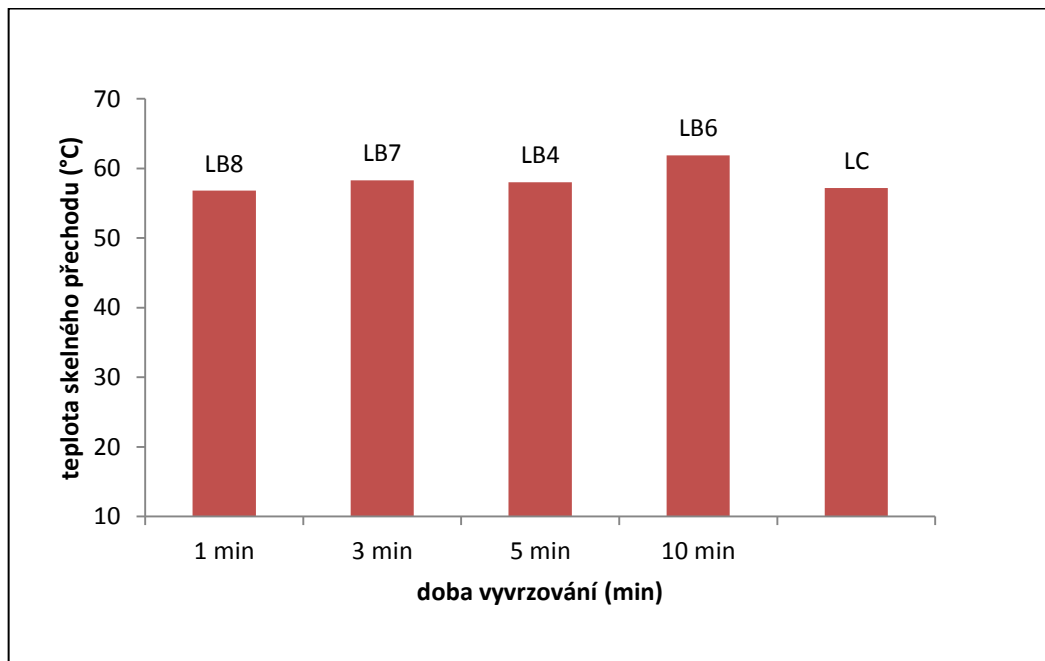
Tab. 11. Teploty skelného přechodu při různých vytvrzovacích časech laminátů B.

vzorek	vytvr. čas	T <sub>g</sub> (°C)
LB8	1 min	56.8
LB7	3 min	58.3
LB4	5 min	58
LB6	10 min	61.9
LC	24 hod	57.2

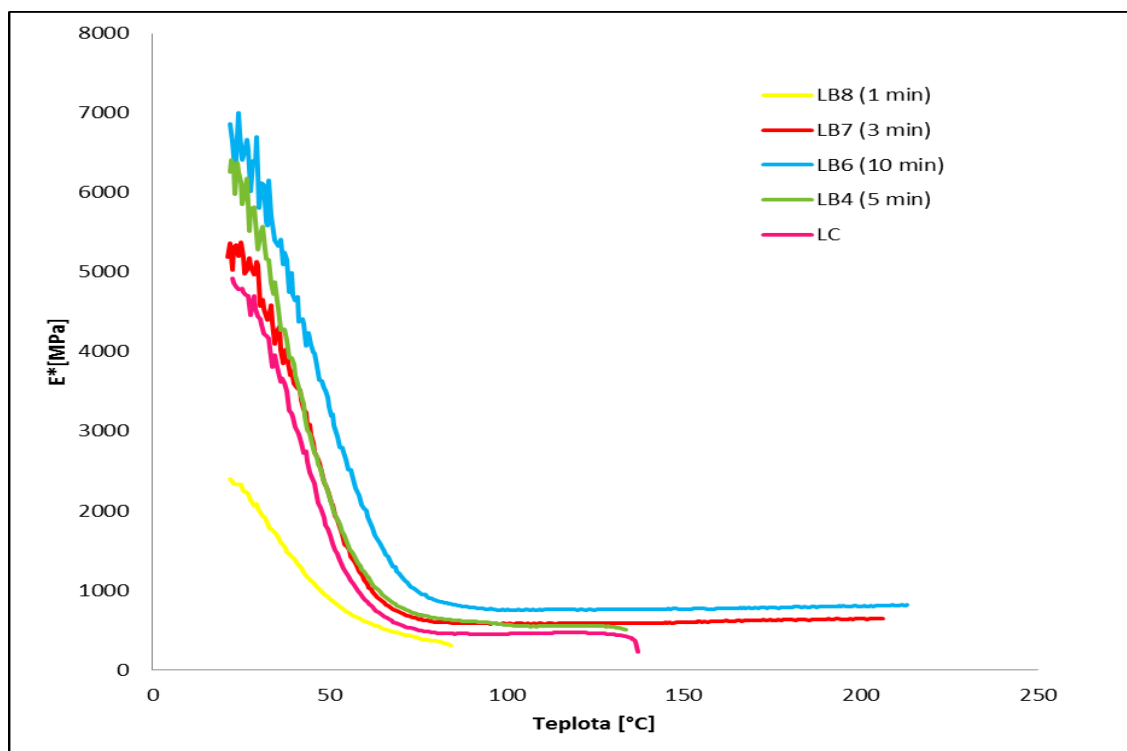
Z výšky píků  $\tan \delta$  (obr. 66) jsme odečetli teplotu skelného přechodu pro jednotlivé vzorky. Teplota skelného přechodu (tab.11, obr.67) nám poukazuje na vytvrzenost vzorků.

Z grafu je patrné, že největšího vytvrzení jsme dosáhli u vzorku vytvrzovaného 10 min. (LB6). Druhou největší T<sub>g</sub> měl vzorek LB7 (3 min.), očekávali jsme, že větší bude vzorek vytvrzovaný 5 min. (LB4). LC a LB8 mají velmi podobné teploty skelného přechodu, stejně jako u předchozích výsledků laminátů A.

Narozdíl od laminátů A, které měly patrné rozdíly mezi jednotlivými vzorky, při daném vytvrzovacím čase, u laminátů B ty rozdíly tak veliké nejsou.



Obr. 67. Teploty skelného přechodu pro jednotlivé vzorky laminátů B



Obr. 68. Závislost modulu na teplotě laminátů B.

Největší komplexní modul jsme zaznamenali u LB6 (10 min.), dále následuje LB4 (5 min.), pak u LB7 (3 min.) LC a LB8 (1 min.). U všech vzorků, kromě LB8 (1 min.) vidíme, že hodnota modulu se stoupající teplotou výrazně klesá.

Největší rozdíl ze všech zkoušených vzorků je dobře viditelný u LB8 vytvrzovaného 1 min. Jeho komplexní modul je o polovinu nižší, než komplexní modul standardu LC. V okolí teploty 70°C došlo k porušení vzorku během namáhání.

Komplexní modul standardu LC můžeme porovnat se vzorkem vytvrzovaným 3 minuty (LB7). Až na to, že při teplotě okolo 145°C došlo k porušení standardu během namáhání. Taktéž u laminátu vytvrzovaného 5 minut (LB4) došlo při teplotě kolem 142°C k porušení vzorku.

## 10 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo nalézt a popsat vhodné materiály a podmínky pro UV vytvrzování. Ověřit zda bude možné vytvrdit v laboratorních podmínkách reaktoplastické matrice na bázi polyesterové pryskyřice i sklem vyztužené kompozitní materiály UV zářením. Sledovat kvalitu vytvrzení v závislosti na podmínkách a složení směsi. Parametry ovlivňující vytvrzování byly sledovány u tří různých směsí a při různých teplotách vytvrzování. Směsi A a B se různily v použitém UV iniciátoru, kdežto u směsi C jsme místo UV iniciátoru použili peroxid a akcelerátor. Všechny vzorky jsme nechali vytvrzovat UV zářením: 1 min., 3 min., 5 min., 10 min., 15 min. pouze u čistých pryskyřic a v případě směsi C po dobu 24 hod. Vzorky jsme následně podrobili DMA analýze a zkoušce tvrdosti.

Když porovnáme tvrdosti a výsledky DMA analýzy jednotlivých směsí A, B i C mezi sebou tak zjistíme, že co se týče tvrdosti, až na vzorky, které byly vytvrzované 1 min., vzorky připravené ze směsi B, dosahovaly větších tvrdostí, než vzorky připravené ze směsi A nebo C. Rozdíly v tvrdosti jsou způsobené použitím různých druhů UV iniciátoru, v případě směsi C peroxidu a akcelerátoru. Dle našich výsledku, nejlépe (až na dobu vytvrzování 1 min.) reagovala směs B, kde jsme použili tekutý UV iniciátor Irgacure 2022. Když porovnáme výsledky DMA analýzy, tak dle hodnot  $T_g$  odečtených z maxima píku  $\tan \delta$  je jasné, že větších hodnot dosáhly vzorky připravené ze směsi A.

Rozdíly mezi pryskyřicemi a lamináty jsou patrné, ať už ve tvrdosti, tak i ve výsledcích DMA analýzy. Lamináty dosahují daleko větších tvrdostí, než pryskyřice, což je způsobené skleněnou výztuží. Taky dosahují 2 až 3 krát větších hodnot komplexního modulu oproti pryskyřicím. Jejich pík  $\tan \delta$ , ale dosahoval o polovinu menších hodnot, než pík  $\tan \delta$  u pryskyřic, ikdyž jsme z něj odečetli větší  $T_g$ .

V poslední době získává UV vytvrzování stále více na popularitě. Používá se ve výrobě většinou k vytvrzování tenkých vrstev. My jsme dokázali vytvrdit lamináty tloušťky 3mm. To dokazuje, že je možné v budoucnu aplikovat UV vytvrzování taky na kompozity větší tloušťky než se v praxi používá doposud. Při výrobě kompozitů UV zářením lze získat materiály s dobrými mechanickými vlastnosti a ve velmi krátkém čase v porovnání s klasickými způsoby vytvrzování. Vzhledem k těmto skutečnostem bude v budoucnu stále prostor pro studie UV vytvrzování reaktoplastů.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] *Plastiquarian.com* [online]. 2011 [cit. 2014-05-01]. Carleton Ellis. Dostupné z WWW: <<http://www.plastiquarian.com/index.php?id=85>>.
- [2] *Netcomposites.com* [online]. 2014 [cit. 2014-04-22]. Polyester resin. Dostupné z WWW: <<http://www.netcomposites.com/guide/polyester-resins/8>>.
- [3] Jančár, J. Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů. 1. vydání Brno: FCH VUT v Brně, 2004. 194s. ISBN 80-214-2443-5.
- [4] ROTHON, R. N. *Particulate-Filled Polymer Composites (2nd Edition)*. Smithers Rapra Technology. 2003. 20 – 80 s. ISBN 978-1-85957-382-2.
- [5] HAN, C. D. *Rheology and Processing of Polymeric Materials, Volume- 1 Polymer reology*. Oxford University Press, 2007. 50 – 100 s. ISBN 978-1-61344-542-6.
- [6] CHERIAN, B. THACHIL, T. Synthesis of unsaturated polyester resin- effect of choice of reactants and the relative proportions. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterial*. 2004, vol. 53, issue 10, s 829- 845. ISSN: 0091-4037.
- [7] FINK, J. K. *Reactive Polymers Fundamentals and Applications - A Concise Guide to Industrial Polymers*. William Andrew Publishing/Plastics Design Library. 2005. 15 – 18 s. ISBN 978-0-8155-1882-2.
- [8] PROKOPOVÁ, I. *Makromolekulární chemie*. Praha: VŠCHT Praha, 2007. 172 s.
- [9] *Volny.cz* [online]. 2003 [cit. 2014-04-06]. Matrice. Dostupné z WWW: <<http://www.volny.cz/zkorinek/matrice.pdf>>.
- [10] DEBDATTA, R. *Epoxy Composites: Impact Resistance and Flame Retardancy*. United Kingdom : ISmithers Rapra Publishing, 2007. 128 s.
- [11] PASCAULT, J. P.; SAUTEREAU, H. *Thermosetting polymers*. United States of America : Marcel Dekker AG, 2002. 477 s.
- [12] GALBAVÝ, V. *Vytvrzování hybridních reaktoplastických systémů*. Zlín, 2011. 26- 27 s. Diplomová práce na Technologické fakultě Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Vladimír Pavlínek.
- [13] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie II*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005. 50-53s.

- [14] PAŠČINSKY, J. *Vliv parametrů vytvrzování na vlastnosti elektroizolačních laků*. Brno, 2011. 50- 53 s. Diplomová práce na Fakultě elektrotechniky a komunikačních technologií Vysokého učení technického v Brně. Vedoucí práce Zdenka Rozsivalová.
- [15] GLOECKNER, P. *Radiation Curing*. Hannover: Bibliografischeinformation der Deutschen Bibliothek, 2007. 70 s.
- [16] JOHNSON, M. S.; ENDRUWEIT, A.; LONG, A. C. Curing of composite components by ultraviolet radiation. *Polymer Composites*. 2006, vol. 27, issue 2, 119-128 s. ISSN: 0272-8397.
- [17] Decker, C. (2002), Kinetic Study and New Applications of UV Radiation Curing. *Macromol. Rapid Commun.*, 23: 1067–1093.
- [18] ASIF, A.; HUANG, C.; SHI, W. UV Curing Behaviors and Hydrophilic Characteristics of UV Curable Waterborne Hyperbranched Aliphatic Polyesters. *Polymers for Advanced Technologies*. September 2003, vol. 14, Issue 9, 609 – 615s.
- [19] WILLIAM, A. Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers. *Plastics Design Library*, 1994. 50 – 80s. ISBN 978-0-8155-1926-3.
- [20] *Compositesworld.com* [online]. 2004 [cit. 2014-05-11]. Technologies for UV curing of composite laminates demonstrated. Dostupné z WWW: <<http://www.compositesworld.com/articles/techonologies-for-uv-curing-of-composite-laminates-demonstrated>>.
- [21] PAVLICA, R. *Sdílení tepla při výrobě kompozitů*. Zlín, 2011. 40- 45 s. Disertační práce na technologické fakultě Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Antonín Bláha.
- [22] WAIGAONKAR, S.; BABU, C. J. B.; RAJPUT, A. Curing studie sof unsaturated polyester resin used in FRP products. *Indian Journal of Engineering and Material Sciences*. 2011, vol. 18, s 31- 39. ISSN: 0975 – 1017.
- [23] *Chempoint.cz* [online]. 2011 [cit. 2014-05-11]. Termická analýza – Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC). Dostupné z WWW: <<http://www.chempoint.cz/kucerik-2>>.
- [24] *FT.tul.cz* [online]. 2006 [cit. 2014-05-11]. Metody termické analýzy. Dostupné z WWW: <<http://www.ft.tul.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska7.pdf>>.

- [25] *Fch.upol.cz* [online]. 2004 [cit. 2014-05-11]. Cvičení z vybraných fyzikálně chemických metod. Dostupné z WWW: <[http://fch.upol.cz/skripta/zfcm/ir/ir\\_teorie.htm](http://fch.upol.cz/skripta/zfcm/ir/ir_teorie.htm)>.
- [26] *Infračervená spektrometrie* [online]. Učební texty [cit. 2014-04-29] Dostupné z WWW: [http://tp.zcu.cz/files/pdf/skripta\\_kap3\\_irspektrometrie.pdf](http://tp.zcu.cz/files/pdf/skripta_kap3_irspektrometrie.pdf)
- [27] *Linseis.com* [online]. 2012 [cit. 2015-05-08]. Dielectric Analysis. Dostupné z WWW: <<http://www.linseis.com/en/our-products/dielectric-analysis/>>
- [28] OLŠÁK, J. *Vliv procesních podmínek při vstřikování na mechanické vlastnosti a morfologii poly (- 1 -butenů)*. Zlín, 2012. 39 – 41 s. Diplomová práce na Technologické fakultě Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Lubomír Beníček.
- [29] *Chempoint.cz* [online]. 2011 [cit. 2014-05-12]. Termická analýza – dynamická mechanická analýza (DMA). Dostupné z WWW: <<http://www.chempoint.cz/kucerik-3>>.
- [30] *Utb.cz* [online]. 2000 – 2014 [cit. 2014-05-11]. Přístrojové vybavení. Dostupné z WWW: <[http://www.utb.cz/photo\\_full/6773-jpeg?id\\_album=2095](http://www.utb.cz/photo_full/6773-jpeg?id_album=2095)>.
- [31] *Usmt.com* [online]. 2002 [cit. 2015-05-08]. Interpreting DMA curves part 1. Dostupné z WWW: <[http://us.mt.com/dam/mt\\_ext\\_files/Editorial/Generic/0/TA\\_UserCom15\\_usa\\_0x000010083f14fe104002245a\\_files/tauserc15eusa.pdf](http://us.mt.com/dam/mt_ext_files/Editorial/Generic/0/TA_UserCom15_usa_0x000010083f14fe104002245a_files/tauserc15eusa.pdf)>.
- [32] *Mse.iastate.edu* 8.5.2015 2002 [cit. 2015-05-08]. Dynamic Mechanical Analysis. Dostupné z WWW: <<http://www.mse.iastate.edu/files/2011/07/DMA-technique-pamphlet-PerkinElmer.pdf>>.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

A	Absorbance.
T	Transmitance.
$I_0$	Původní paprsek.
FTIR	Infračervená absorpční spektroskopie.
DSC	Diferenční kompenzační kalorimetrie.
DMA	Dynamická mechanická analýza.
UV	Ultrafialové záření.
$E^*$	Komplexní modul.
$E''$	Viskozitní složka modulu.
$E'$	Elastický modul.
I	Prošlý paprsek.
$\sigma_p$	Napětí.
n	Počet molů monomeru.
nm	Nanometr.
h	Pevnost.
Mpa	Mega pascal.
UP	Nenasycené polyesterové pryskyřice.
Hz	Hertz, jednotka frekvence.



**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1. Řetězec nenasyčeného polyesteru. [3]	12
Obr. 2. Reakční schéma anhydridu kyseliny maleinové a propylenglykolu. [5]	13
Obr. 3. Radikálová kopolymerace dvojných vazeb v řetězcích UP se styrenem. [3]	14
Obr. 4. Molekula styrenu. [8]	15
Obr. 5. Molekula dibenzoylperoxidu. [3]	16
Obr. 6. Alkoholy používané pro výrobu UP. [7]	17
Obr. 7. Etapy gelace. [11]	18
Obr. 8. Charakteristika vytvrzovacího procesu v závislosti na teplotě a času. [5]	19
Obr. 9. Reakce radikálu s monomerem. [3]	19
Obr. 10. Druhy adice probíhající ve fázi propagace. [3]	20
Obr. 11. Srážka dvou monofunkčních radikálů. [3]	20
Obr. 12. Disproporcionace molekul. [3]	21
Obr. 13. Mechanismus přenosu řetězce. [3]	21
Obr. 14. Schéma UV vytvrzování. [12]	24
Obr. 15. Pokles pevnosti UP s dobou působení slunečního záření. [3]	25
Obr. 16. Rozdělení UV záření. [14]	26
Obr. 17. DSC. [23]	29
Obr. 18. Deformace vzorku metodou DMA. [24]	30
Obr. 19. Chemická struktura Irgacure 819.	35
Obr. 20. Chemická struktura peroxidu curox M312.	36
Obr. 21. Skelné rohože.	36
Obr. 22. Laminát A8.	38
Obr. 23. Laminát A7	38
Obr. 24. Laminát A2	39
Obr. 25. Laminát A6	39

Obr. 26. Laminát B8	39
Obr. 27. Laminát B7.	40
Obr. 28. Laminát B4.	40
Obr. 29. Laminát B6.	40
Obr. 30 Laminát C.	41
Obr. 31. Přístroj k měření tvrdosti. [28]	42
Obr. 32. Přístroj DMA. [30]	43
Obr. 33. Závislost mod. pružnosti, ztrátového mod. a fázového posunu na teplotě. [29]	44
Obr. 34. Rozhraní viskoelastického chování. [51]	45
Obr. 35. Grafické znázornění tvrdosti směsi pryskyřic A+C.	49
Obr. 36. Průběh změn u pryskyřice A9 vytvrzované 1 minutu.	50
Obr. 37. Průběh změn u pryskyřice A10 vytvrzované 3 minuty.	50
Obr. 38. Průběh změn u pryskyřice A3 vytvrzované 5 minut.	51
Obr. 39. Průběh změn u pryskyřice A4 vytvrzované 10 minuty.	51
Obr. 40. Průběh změn u pryskyřice A5 vytvrzované 15 minuty.	52
Obr. 41. Průběh změn mechanických vlastností u pryskyřic A.	52
Obr. 42. Teplota skelného přechodu pro jednotlivé vzorky.	53
Obr. 43. Závislost modulu na teplotě u pryskyřic A.	54
Obr. 44. Grafické znázornění tvrdosti směsi pryskyřic B+C.	56
Obr. 45. Průběh změn u pryskyřice B9 vytvrzované 1 minutu.	57
Obr. 46. Průběh změn u pryskyřice B10 vytvrzované 3 minuty.	57
Obr. 47. Průběh změn u pryskyřice B2 vytvrzované 5 minut.	58
Obr. 48. Průběh změn u pryskyřice B3 vytvrzované 10 minut.	58
Obr. 49. Průběh změn u pryskyřice B5 vytvrzované 15 minut.	59
Obr. 50. Průběh změn mechanických vlastností u pryskyřic B.	59
Obr. 51. Teploty skelného přechodu pro jednotlivé vzorky pryskyřice B.	60

---

Obr. 52. Závislost modulu na teplotě u pryskyřic B.	61
Obr. 53. Grafické znázornění tvrdosti laminátů A+C.	63
Obr. 54. Průběh změn LA8 vytvzovaného při 1 minutě.	64
Obr. 55. Průběh změn LA7 vytvzovaného 3 minuty.	64
Obr. 56. Průběh změn LA2 vytvzovaného 5 minut.	65
Obr. 57. Průběh změn LA6 vytvzovaného 10 minut.	65
Obr. 58. Průběh změn mechanických vlastností u laminátů A.	66
Obr. 59. Teploty skelného přechodu pro jednotlivé vzorky laminátů LA+ LC.	67
Obr. 60. Závislost modulu na teplotě laminátů A.	68
Obr. 61. Grafické znázornění tvrdosti laminátů B.	70
Obr. 62. Průběh změn LB8 vytvzovaného 1 minutu.	71
Obr. 63 Průběh změn LB7 vytvzovaného 3 minuty.	71
Obr. 64. Průběh změn LB4 vytvzovaného 5 minut.	72
Obr. 65. Průběh změn LB6 vytvzovaného 10 minut.	72
Obr. 66. Průběh změn mechanických vlastností u laminátů B.	73
Obr. 67. Teploty skelného přechodu pro jednotlivé vzorky laminátů B	74
Obr. 68. Závislost modulu na teplotě laminátů B.	75

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1. Vlastnosti vyztužených nenasyčených polyesterových pryskyřic. [13]	23
Tab. 2. Složení směsí A, B a C.	38
Tab. 3 rozhraní teoretického viskoelastického chování materiálu. [32]	45
Tab. 4. Tvrdosti směsi pryskyřice A + C.	47
Tab. 5. Teploty skelného přechodu při různých vytvrzovacích časech pryskyřice A.	53
Tab. 6. Tvrdosti směsi pryskyřice B + C.	55
Tab. 7. Teploty skelného přechodu při různých vytvrzovacích časech pryskyřice B.	60
Tab. 8. Tvrdosti materiálů naměřených na laminátech A + C.	62
Tab. 9. Teploty skelného přechodu při různých vytvrzovacích časech laminátů A.	67
Tab. 10. Tvrdosti materiálů naměřených na laminátech B + C.	69
Tab. 11. Teploty skelného přechodu při různých vytvrzovacích časech laminátů B.	74