

Mechanické vlastnosti matrice reaktoplastů

Dalibor Šimek

Diplomová práce
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Oficiální zadání diplomové práce.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá mechanickými vlastnostmi reaktoplastických matric obvykle používaných pro výrobu kompozitních materiálů pultruzí. Jsou studovány mechanické vlastnosti různých typů pryskyřic a vlivy modifikujících přísad (aditiv) na tyto vlastnosti.

Teoretická část je zaměřena na charakteristiku pryskyřic a základních surovin obvykle používaných k přípravě kompozitů s reaktoplastickou matricí, a to především technologií pultruzního tažení profilů.

Praktická část zahrnuje popis přípravy zkušebních vzorků vyrobených z nenasycených polyesterových, vinylesterových nebo akrylových pryskyřic, případně s přidavkem aditiva. Dále jsou zde uvedeny výsledky měření mechanických vlastností těchto vzorků, konkrétně pevnosti v ohybu a rázové houževnatosti metodou Charpy.

This diploma work deals with mechanical properties of thermosetting matrix usually used for producing composite materials. Used method made possible to find mechanical properties of different kinds of commercial resin and modified unsaturated polyester resin.

There is possible to find information about pultrusion and different kinds of material and additive used by this technology in first part of the diploma work.

Impact strengths and flexural strengths different types of resin and the influence of additives on those properties is measured and described in the second part of the diploma work.

Děkuji tímto vedoucímu mé diplomové práce doc. Ing. Antonínu Blahovi, CSc. za odborné vedení, cenné rady a připomínky, které mi poskytl během řešení mé diplomové práce a firmě 5M Boršice, zvláště pak Ing. Richardovi Pavlicovi, Ph.D., za poskytnutí materiálů a podkladů pro vznik této práce.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně, 10. 05. 2005

podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD.....	6
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	8
1.1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY.....	8
1.1.1 Obecná terminologie	8
1.2 VÝZTUŽ.....	9
1.2.1 Materiály vláknové výztuže	10
1.2.2 Typy struktur výztuže.....	14
1.3 MATRICE	15
1.3.1 Termoplastická matrice	15
1.3.2 Reaktoplastické matrice	16
1.4 MECHANICKÉ VLASTNOSTI	31
1.4.1 Vlivy na mechanické vlastnosti UP pryskyřic.....	31
1.4.2 Kaučuky.....	32
1.4.3 Low Profile Additive - LPA.....	33
1.5 TECHNOLOGIE ZPRACOVÁNÍ KOMPOZITŮ	38
1.5.1 Pultruze	38
2 PRAKTICKÁ ČÁST.....	42
2.1 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	42
2.2 POPIS PŘÍRAD.....	42
2.2.1 Pryskyřice	42
2.2.2 Aditiva.....	45
2.2.3 Iniciátory	46
2.2.4 Ostatní složky.....	47
2.3 PŘÍPRAVA SMĚSÍ A ZKUŠEBNÍCH TĚLES.....	48
2.3.1 Příprava směsí	48
2.3.2 Příprava zkušebních těles.....	49
2.3.3 Navážky složek směsí pro zkušební tělesa.....	50
2.4 POUŽITÉ METODY MĚŘENÍ	58
2.4.1 Stanovení rázové houževnatosti.....	58
2.4.2 Měření pevnosti v ohybu.....	61
2.4.3 Statistické vyhodnocení dat.....	63
2.5 HODNOTY MECHANICKÝCH ZKOUŠEK.....	64
2.6 DISKUSE VÝSLEDKŮ	90
ZÁVĚR.....	100
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	101
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	103
SEZNAM OBRÁZKŮ	104
SEZNAM TABULEK.....	106

ÚVOD

V historii lidstva hrály materiály vždy důležitou úlohu. Možnosti člověka závisely na materiálech, které znal a dokázal zpracovat do podoby výrobků, které mu ulehčovaly různé činnosti nebo umožňovaly provádět zcela nové činnosti.

Znalosti nových materiálů a technologická úroveň zpracování byly odedávna prostředkem k dosažení nových možností, ekonomické prosperity či dokonce i prostředkem k moci, a tak byl dáván vždy tomuto oboru velký význam.

Přes schopnosti člověka využívat přírodní materiály (jako kámen, dřevo) s primitivní formou zpracování se dnes člověk vypracoval do stavu, kdy je schopen vyrobit materiály či výrobky zcela specifických parametrů (např. mechanických, chemických, fyzikálních, vzhledových či tvarových).

Vzhledem k obrovskému pokroku zbrojního, automobilového, leteckého (apod.) průmyslu v minulém století a s požadavky několikanásobného zvýšení např. mechanických vlastností při zachování původní hmotnosti se vývoj homogenních materiálů dostával na pokraj svých možností. Proto se vývoj začal ubírat cestou kombinací výhodných vlastností jednotlivých materiálů (složek) a jejich vzájemnou spoluprací, a tak vznikly kompozitní materiály neboli kompozity.

Takovým klasickým materiálem je např. sklolaminát, kde základní hmotou je epoxidová pryskyřice vyztužená skleněnými vlákny (tkaninou). Výrobky z laminátu jsou lehké, pružné a poměrně pevné (ve směru vláken). Laminát tak začal konkurovat dřevu (nábytek), oceli (stroje a přístroje), sportovnímu náčiní (oštěpy, tyče pro skok o tyči) atd. Pevnostní požadavky konstruktérů na tyto materiály však stále narůstaly. Bylo nutno hledat jiný kompozitní materiál. Tím se v šedesátých letech minulého století stal bór. Teoreticky mohli být konstruktéři spokojeni, v praxi to bylo horší. Nový materiál vyžadoval minimální poloměr kolem 25 mm a maximální šířka polotovaru byla pouze cca 75 mm. S tímto omezením se toho moc dělat nedalo a navíc byl materiál velmi drahý. Používal se tedy pouze ve specifických aplikacích, kde se vyžadovala velká pevnost a malá hmotnost bez ohledu na náklady. Tyto požadavky a možnosti měla především výroba vojenské techniky.

Určitý pokrok nastal na konci šedesátých let minulého století, kdy bórová vlákna byla nahrazena vlákny uhlíkovými. To dalo materiálu nové vlastnosti. Minimální

použitelný poloměr 1,5 mm už byl zcela vyhovující, také šíře se zvětšila na více než 2,5 m a navíc byl materiál lépe opracovatelný. A to podstatné, jeho cena byla téměř 1/10 ceny materiálu z bórových vláken. To umožňovalo mnohem širší použití tohoto materiálu. Zpočátku na civilní dopravní prostředky, později i jinde.

Další zefektivnění výroby umožnilo, že začátkem osmdesátých let minulého století se tento materiál začal používat nejen z důvodu malé hmotnosti (při zachování dobré pevnosti) jako dříve, ale i proto, že byl levnější než klasické konstrukční (kovové) materiály. Na přelomu osmdesátých a devadesátých let minulého století byly daleko největším výrobcem těchto materiálů Spojené Státy (Evropa druhá, Japonsko třetí), po roce 1990 bylo největším výrobcem Japonsko (před Spojenými Státy a Evropou).

Jednou z metod výroby vláknových kompozitů je pultruze, neboli proces tažení profilů. Problematikou pultruze, používaných materiálů a vlivem modifikujících přísad na mechanické vlastnosti matrice se budu zabývat v této diplomové práci.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Kompozitní materiály

1.1.1 Obecná terminologie

Obecně definovat kompozitní materiály není tak jednoduché. Objevuje se popis, že kompozitní materiál je jakýkoli materiál, který není čistou látkou a obsahuje více než jednu složku. Tato definice je samozřejmě nedokonalá a v podstatě nám nijak neodlišila kompozity od heterogenních materiálů. Podle tohoto vymezení by do kompozitů patřily prakticky všechny materiály, jak přírodní, tak vytvořené člověkem, protože v reálné produkci se zcela čisté materiály prakticky nevyskytují (např. nečistoty).

Vhodnější definicí proto může být tato:

Kompozit je každý materiálový systém, který je složen z více než jedné fáze, z nichž alespoň jedna je pevná s makroskopicky rozeznatelným rozhraním mezi fázemi, a který dosahuje vlastností, které nemohou být dosaženy kteroukoliv složkou (fází) samostatně, ani prostou sumací.

Objektivní charakteristikou, odlišující kompozitní materiály od ostatních, je synergický účinek jednotlivých složek ve struktuře materiálu. Vzniká tedy úplně nový materiál s lepšími vlastnostmi, než mají vlastnosti jednotlivých složek samy nebo ve směsi. Všechny parametry, na nichž závisí vlastnosti kompozitních materiálů, souvisí buď s jejich strukturou nebo s mezifázovými vztahy (vnitřním povrchem) [1, 2].

Jednotlivé fáze ovlivňují výsledné vlastnosti materiálu jednak svými charakteristikami, tak vzájemnou interakcí nebo interakcí tuhých a tekutých struktur. Tyto interakce jsou převážně fyzikální nebo fyzikálně chemické, ale nejsou vyloučeny ani interakce chemické. Právě interakce jednotlivých fází a struktur přináší nové kvality materiálu, jichž nemůže být dosaženo žádnou složkou samostatně.

Je možno dosáhnout toho, že jsou zdůrazněny výhodné vlastnosti složek a potlačeny jejich nevýhodné vlastnosti podle potřeb navrhovaného prvku nebo konstrukce.

Jednou z charakteristik kompozitních materiálů je, že nikdy nejsou univerzální a jsou navrhovány výhradně pro jisté použití při maximálním využití hmoty. Tím se stávají ekonomicky a energeticky výhodnými a to je základem jejich převahy v konkurenci s homogenními materiály [1].

Polymerní kompozity můžeme klasifikovat z hlediska polymerní matrice nebo geometrické charakteristiky dispergované (vložené) fáze do matrice.

Rozdělení kompozitů:

- Disperzní kompozity.
- Částicové kompozity (s částicemi pravidelných tvarů, nepravidelných tvarů nebo s plynnými inkluzemi).
- Vláknové kompozity (s dlouhými vlákny nebo krátkými vlákny).

Kompozity se skládají ze dvou hlavních částí:

- Výztuž – částice různých tvarů a velikostí, slouží ke zlepšení vlastností původního (homogenního) materiálu (pevnost, tuhost i o několik řádů) nebo také ke zlevnění výsledného materiálu.
- Matrice – materiál, který vše drží pohromadě, chrání výztuž před mechanickým či chemickým poškozením, udržuje částice v požadované poloze a tvaru a umožňuje přenos vnějších napětí do výztuže.

Materiálů pro výrobu kompozitů je nepřeberné množství, a proto z hlediska zaměření této diplomové práce budou brány v potaz především vyztužovací materiály a matrice používané při výrobě kompozitů na bázi reaktoplastické matrice.

1.2 Výztuž

Vyztužovací materiály jsou přísady, které upravují některé vlastnosti kompozitů jako je houževnatost, modul pružnosti a pevnost v ohybu, a také zpravidla snižují cenu výsledného produktu. Tyto vlastnosti jsou dány typem, tvarem, orientací, koncentrací

a distribucí velikostí daného vyztužovacího materiálu [3]. Takto rozeznáváme vlákna dlouhá, krátká, částicová, kulová plniva a různě velké plošné částice, a pak speciálně tvarovaná plniva jako např. skleněné vločky [4].

Vyztužující vlákna se při vnějším namáhání deformují méně než polymer. Dochází tak ke vzniku smykových sil na rozhraní vlákno/polymer, které v případě adheze mezi oběma komponentami umožňují přenos veškerého napětí z nepevné matrice do vláken. Tato vlákna jsou schopna nést veškerá napětí působící na kompozitní dílec, takže nepevné pojivo je prakticky bez napětí [5].

1.2.1 Materiály vláknové výztuže

Pro výrobu vláknového kompozitu je k dispozici široké spektrum vláken, vedle přírodních vláken (bavlna, celulóza, azbest) jsou to vlákna kovová a slitinová, whiskery z keramických a metalických materiálů, polykrystalická vlákna z různých keramických materiálů, skleněná a minerální vlákna a vlákna polymerní.

1.2.1.1 Skleněná vlákna

Skleněná vlákna jsou nejvíce používaná díky velmi dobrému poměru mechanických, chemických vlastností a ceny. Nevýhodou je však relativně nízký modul pružnosti a křehkost.

Skleněná vlákna jsou vhodná pro všechny technologie zpracování reaktoplastů. Pro náročnější aplikace, kde je požadována extrémní pevnost v tahu, jsou používána uhlíková vlákna, a to obvykle jako nekonečně dlouhá [6].

Většina skleněných vláken se vyrábí rychlým tažením z taveniny (až 400 m/min) obvykle o průměru 3,5 - 20 μm. Najednou je taženo 51 - 408 vláken (obvykle 204), která vytvářejí pramence. Rovnoběžným uspořádáním 12 - 120 (obvykle 60) pramenců vzniká roving, který je definován počtem pramenců v tex (g/km) nebo počtem konců tzv. výtěžkem (počet metrů vláken na kilogram). Jiným uspořádáním pramenců vznikají rohože a netkaná rouna. Nejběžnější skleněná vlákna se vyrábějí především ze skloviny označované jako sklo E.

Typ E - Sklo je hlinitoborikřemičitého složení s malým přídavkem alkálií. Má vynikající elektrické vlastnosti a postačující pevnost a modul pružnosti v tahu [7]

(pevnost v tahu při 23°C = 3500 MPa, modul pružnosti při 23°C = 71 GPa) [5]. Má také dobrou odolnost vůči vodě a CaCl_2 , ale jen slabě odolává i slabým kyselinám a zásadám. Z celkové produkce skleněných vláken připadá 90% na vlákna z E - skla, díky vysokému elektrickému odporu [1].

Typ S - Hořečnatohlinitokřemičitého složení, oproti sklu E má vyšší pevnost v tahu a vyšší modul pružnosti (pevnost v tahu při 23°C=4900 MPa, modul pružnosti při 23°C = 88 GPa) [5]. Dobře odolávají kyselému prostředí, ale špatně silným alkáliím. Jejich širšímu použití brání snížení pevnosti v tahu při vyšších teplotách.

Typ D - Mechanické vlastnosti jsou horší ve srovnání se sklem typu E. Užití v elektrotechnice, elektronice a energetice. Jeho hlavní charakteristikou je velmi nízká dielektrická konstanta.

Typ C - Chemicky odolné vlákno, vykazuje vysokou odolnost vůči kyselinám. Je označováno jako chemické sklo.

Typ L - Je speciální sklo s vysokým obsahem olova. Olovo především zvyšuje nepropustnost vyrobeného laminátu rentgenovému záření. Aplikace tohoto typu skla najdeme v lékařství, vědeckých přístrojích a vojenství [3,5].

Typ R – Jeho základem je $\text{Si}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MgO}$. Používá se jako přísada do betonu.

1.2.1.2 Uhlíková vlákna

Vyznačují se ohebností, elektrickou vodivostí, odolností vůči žáru a oxidaci a výrazně vysokými mechanickými parametry, jako je modul pružnosti a pevnost v tahu. Uhlíková vlákna jsou vláknitou formou (průměr 5–15 μm) uhlíku (obsah > 92 %) [6]. Je však nutno rozlišovat vlákna uhlíková od grafitových, kdy se jako vlákna uhlíková označuje materiál s trojrozměrným uspořádáním polykrystalického grafitu v strukturní síti vláken [5]. Uhlíková vlákna mají oproti grafitovým díky nižšímu obsahu uhlíku nižší hustotu, větší povrch, vyšší elektrický odpor, nižší tepelnou vodivost, lepší smáčivost pryskyřičnou matricí a více navlhají.

Jsou vyráběná různá uhlíková a grafitová vlákna lišící se od sebe modulem, pevností, hustotou a počtem vláken v prameni.

Rozdělení dle pevnosti vláken:

- UHM – velmi vysoký modul pružnosti v tahu > 400 GPa, pevnost v tahu $> 1,7$ GPa
- HM – vysoký modul pružnosti v tahu $300 - 400$ GPa, pevnost $> 1,7$ GPa
- VHS – velmi vysoká pevnost v tahu $> 2,76$ GPa, modul pružnosti $200 - 250$ GPa
- HS – vysoká pevnost v tahu $2,0 - 2,75$ GPa, modul pružnosti v tahu $200 - 250$ GPa

Rozdělení dle teploty vzniku vláken:

- Uhlíková $800-1600^{\circ}\text{C}$ – pevnější, nazývají se vysokopevnostní vlákna (HS)
- Grafitová $>1600^{\circ}\text{C}$ - menší pevnost v tahu, ale vyšší modul pružnosti v tahu a nazývají se vysokomodulová vlákna (HM)

Nejpoužívanější uhlíková vlákna pro karbonizaci jsou vyráběná z rayonu a polyakrylonitrilu (PAN).

Stupně výroby:

- Nízkoteplotní oxidace (a stabilizace) na vzduchu ($200 - 400^{\circ}\text{C}$)
- Karbonizace v inertní atmosféře ($1\,000 - 1\,500^{\circ}\text{C}$)
- Grafitizace v inertní atmosféře ($2\,200 - 3\,300^{\circ}\text{C}$)

Základní rozdíl uhlíkových vláken z PAN a uhlíkových vláken z rayonu je v tom, že se u uhlíkových vláken z PAN během oxidační tepelné úpravy pod napětím vytvoří dobře orientovaná „žebříčková“ struktura a tato orientace se podstatně udrží během karbonizace.

Dalším druhem uhlíkových vláken jsou vlákna vyráběná z uhelného dehtu nebo ropných smol tzv. pitch-vlákna. Pitch-vlákna jsou vyráběná zvlákněním z tekutého krystalického stavu a následně stabilizována teplotní oxidací až do karbonizovaného stavu

[5]. Takto lze vyrobit uhlíková vlákna s modulem pružnosti přes 690 GPa, jsou-li vyrobena při 3 000 °C [6].

Nejvíce kompozitů vyztužených uhlíkovými vlákny se používá v leteckém průmyslu (křídla, klapky, atd.) a v průmyslu sportovního zboží (tenisové rakety, golfové hole, rybářské pruty, lyže, atd.) [7].

1.2.1.3 Polymerní vlákna

Obecně platí, že polymerní vlákna jsou více citlivá na vyšší teploty, což zužuje možnost jejich širšího použití. Z polymerních vláken se používají vlákna např. polyesterová, polyamidová, celulózová a aramidová.

Prvním vláknem z aromatického polyamidu, které se průmyslově vyrábělo, bylo vlákno Nomex (polymetafenylenizoftalamin) firmy Du Pont, které patří do řady meta-aramidů. Svými mechanickými vlastnostmi je podobné polyesterovému vláknu či vláknu z polyamidu 6 či 66, ale má oproti nim vynikající odolnost vůči dlouhodobému působení vyšších teplot [8]. V současné době se vyrábějí vlákna z vysoce orientovaného aromatického polyamidu (poly/p-fenylen-tereftalaminu – PPPTA) pod obchodním názvem Kevlar firmou Du Pont, který je zcela stabilní až do teploty 150 °C [5]. Kevlar je velmi houževnatý a však vlivem strukturní molekulární konfigurace má slabou tlakovou pevnost. Tento nedostatek vysvětluje fakt, že se jeho vlastnosti nemění podél délky. Jejich dalšímu rozšíření však brání jejich vysoká cena a náročnost při výrobě.

Nejvýznamnější aramidová vlákna jsou Kevlar 29 (pevnost v tahu je 3,45 GPa, modul pružnosti v tahu je 58,6 GPa) a Kevlar 49 (pevnost v tahu je 3,62 GPa, modul pružnosti v tahu je 124 GPa) [5]. Kevlar 29 byl vyvinut pro výrobu kordů pro pneumatiky a Kevlar 49 jako výztuž plastů. Koncem 80. let se na trhu objevil nový typ aramidu – Kevlar 149 (pevnost v tahu je 2,41 GPa, modul je 146 GPa) [5], který dává vlákna tužší a odolnější než předešlý Kevlar. Vlákna z Kevlaru 149 se používají jako výztuž listů vrtulí helikoptér.

Zásluhou svých mechanických vlastností se aramidová vlákna zdařile využívají v mnoha odvětvích jako např. ve výrobě sportovního nářadí (tenisové rakety, lyže atd.), kdy útlum chvění kompozitu s aramidovými vlákny je asi 10 krát větší než s uhlíkovými nebo skleněnými [9].

1.2.1.4 Jiné materiály vláken pro kompozity

Další vlákna používaná k výrobě vláknových kompozitů jsou vlákna borová, používaná především v letectví, keramická, kovová a whiskery. Whiskery jsou vláknité krystaly s průměrem asi 1 μm a délkou 3-4 mm. Mohou se vyrábět z mnoha materiálů (SiC, Al_2O_3 , atd.), jejichž vlastnosti závisí na podmínkách růstu, průměru a povrchu [5].

1.2.2 Typy struktur výztuže

Používané typy výztuží:

- **Roving** – Výztuže ve tvaru nekonečných vláken bez krutu. Jejich společným znakem je pramenec tvořený individuálními vlákny navinutých na cívku.
- **Výztužující rohož** – Netkaná výztuž se vyrábí z nasekaných rovingů, jejich slabým naimpregnováním pryskyřicí nebo termoplastem a tepelným slisováním do ploché kontinuální rohože. Vyrábí se v různých plošných hmotnostech.
- **Tkanina** – Vzniká způsobem jako běžná textilie, ze skleněných přízí se vyrábí tkaná výztuž. Výrobky mají různou plošnou hmotnost, jsou tkány různými způsoby vazeb. Výhodou ve srovnání s netkanou výztuží je větší obsah vláken a tudíž vyšší tuhost a pevnost výsledného kompozitu.
- **Povrchová rohož** – Má velmi jemnou strukturu a nízkou plošnou hmotnost. Bývá vyrobena z polyesteru a nemá na mechanické vlastnosti kompozitního dílu žádný vliv. Má především estetický účel – možnost dezénování. Slouží i k odolnosti proti vlivům UV záření a počasí, neboť samy část záření pohlcují a brání uvolňování vláken při degradaci povrchové vrstvy pryskyřice.

Ve všech výrobcích lze různé typy výztuží (roving, rohož, tkanina) nebo druhy vláken (sklo, Kevlar, uhlík) kombinovat, a tak vyrábět hybridní kompozity (smíšené výztuže). Výhodou vláknových kompozitů je možnost měnit jejich elastické vlastnosti a pevnost pouhou změnou prostorového uspořádání výztuže, jejího druhu, poměru mezi obsahem výztuže a pojiva a technologie výroby. Použitím stejných základních komponentů můžeme tedy efektivně vyrobit velkou škálu odlišných materiálů [3].

1.3 Matrice

Matrice u kompozitních materiálů především zajišťuje tvarovou stálost kompozitu (orientace a poloha výztuže), přenos smykového napětí mezi jednotlivými vlákny aby odolávaly ohybu a tlaku a v neposlední řadě chemickou ochranu výztuže. Ačkoliv jsou vlákna křehká, spojením s matricí se vytvoří materiál vysoce houževnatý. Matrice musí mít schopnost se snadno deformovat pod působícím zatížením, spojovat, ale také oddělovat jednotlivé částice plniva, popř. redistribuovat koncentrace napětí, a především musí působit k omezení rozvoje trhlin [5].

Při putruzním tažení profilů se používá polymerních reaktoplastických a termoplastických matric, které zaujímají ve světové produkci drtivou převahu. Kromě kompozitů s polymerní matricí lze vyrobit kompozity s kovovými, skleněnými, keramickými a silikátovými matricemi [5].

Polymerní matrice:

- Termoplastické – především plněné plasty a částicové kompozity
- Reaktoplastické – především vláknové kompozity

1.3.1 Termoplastická matrice

Termoplastické polymery pro matrici mohou značně redukovat cenu kompozitů (o 25 až 80 % proti reaktoplastickým). Cenové úspory jsou především výsledkem snadnější výroby i složitých tvarů. Největší překážkou pro rozšíření termoplastů jako matrice vláknových kompozitů je především o 2 až 4 řády větší viskozita taveniny než u termosetů. Termoplastická matrice fixuje svůj tvar pouze teplotou a může být kdykoli tvarována pomocí zvýšené teploty [10].

Z termoplastů, které přicházejí v úvahu pro vyztužování vláken, jsou nejčastěji polyamidy, polyetylen, polypropylen, polykarbonát atd. Vlastnosti těchto kompozitů značně závisí na výrobním postupu, na povrchové úpravě vláken, na pevnosti, na jiných vlastnostech vláken a na viskoelastickém chování matrice [5]. K vyztužení jsou vhodná vlákna skleněná, uhlíková a aramidová nebo jejich kombinace (hybridní kompozity).

1.3.2 Reaktoplastické matrice

Reaktoplastické matrice jsou nejpoužívanějším pojivem ve vláknových kompozitech. Zásadou své nízké viskozity před vytvrzením jsou použitelné u mnoha způsobů výroby kompozitů.

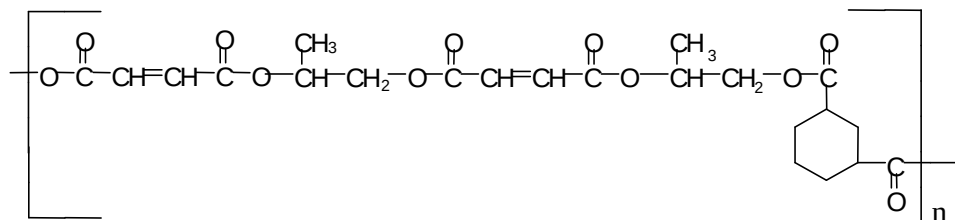
Nejčastěji používané pryskyřice:

- Nenasycené polyestery (UP) – 75% svět. produkce
- Vinylestery (VE) – 20% svět. produkce
- Epoxidové (EP), akrylové (AK), nehořlavé fenolytické pryskyřice a polyimidy – 5% svět. produkce

1.3.2.1 Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP)

Lineární polyestery (UP z anglického Unsaturated Polyester) jsou vyrobené z diolů a dikarbonových kyselin, jsou rozpustné a termoplastické. Použitím nenasycených komponentů zavedeme reakční dvojné vazby do lineární struktury polymeru, a tím vznikne z termoplastického materiálu materiál termosetový.

Historie nenasycených polyesterů začíná roku 1922 přihlášením patentu Carletna Ellise a jeho publikováním v roce 1933. Ovšem komerční rozvoj těchto materiálů začal až roku 1941 v USA [11] jako materiálu pro výrobu radarových zrcadel [5].



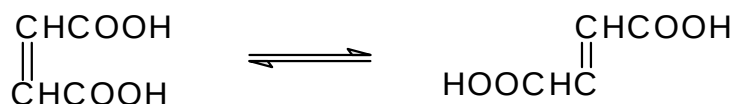
Obr. 1. Řetězec nenasyceného polyesteru [12]

Příprava nenasycených polyesterových pryskyřic

Příprava se skládá v podstatě ze dvou operací:

- polyesterifikace,
- rozpouštění nenasyceného polyesteru v reaktivním monomeru.

Vlastní příprava probíhá buď v tavenině nebo za přítomnosti inertního rozpouštědla. Největší význam má polyesterifikace v tavenině při teplotách 180–230 °C v atmosféře CO₂ nebo dusíku. Nenasycené polyesteru jsou připravovány polyesterifikací nenasycených dikarboxylových kyselin s dioly, zvláště pak kyselina maleinová (resp. kyselina fumarová), která při polyesterifikaci přechází izomerizací na kyselinu fumarovou, a to až z 90-ti % [4, 13]. Z diolů je to 1,2-propylenglykol a etylenglykol.



Obr. 2. Izomerizace kyseliny maleinové na kyselinu fumarovou

Čisté glykolmaleinátové polyesteru mají velkou reaktivitu a velmi obtížně se připravují, navíc jejich vlastnosti nejsou příliš dobré. Proto se při polyesterifikaci do násady přidává i nasycená dikarboxylová kyselina (modifikující kyselina), která snižuje reaktivitu celého řetězce. Nejvíce se používá ftalanhydridu, kyseliny isoftalové, kyseliny paraftalové.

Základní suroviny pro přípravu polyesterových pryskyřic

Základními surovinami pro výrobu UP pryskyřic jsou nasycené a nenasycené dikarboxylové kyseliny a nebo jejich anhydridy, dioly a monomer, ve kterém je předpolymer UP rozpouštěn.

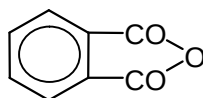
Nenasycené dikarboxylové kyseliny

Nejpoužívanější nenasycenou složkou je maleinanhydrid, a to kvůli své snadné dostupnosti, dobré schopnosti esterifikovat, a také díky své ekonomické výhodnosti. Dále se používá také kyselina fumarová, která má ovšem vysoký bod tání (nejméně 268 °C), což komplikuje polyesterifikaci, která probíhá stejně rychle jako u maleinanhydridu [14].

Teoreticky byla vypracována i příprava nenasycených polyesterů s použitím α , β - nenasycených dikarboxylových kyselin, a to kyseliny itakonové, mesakonové, citrakonové, akonitové, mukonové a dihydromukonové. Nenasycené dikarboxylové kyseliny, které nemají dvojnou vazbu v poloze α , β ke karboxylové skupině, nedostatečně reagují se styrenem, a proto nemohou být zesíťovány [14].

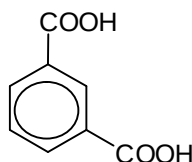
Modifikující dikarboxylové kyseliny

Obsah modifikujících dikarboxylových kyselin v nenasycených polyesterech se pohybuje od 0 až do 60-ti mol.%. Hlavním důvodem přidavku modifikujících kyselin, je zlepšení požadovaných mechanických vlastností. Nejpoužívanější modifikující kyselinou je ftalanhydrid (anhydrid kyseliny ortoftalové), který je snadno dostupný, levný a lze jej použít na obecné aplikace [13, 14].



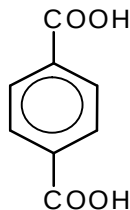
Obr. 3. Ftalanhydrid

Velký rozmach v používání zaznamenává kyselina isoftalová. Pryskyřice s přidavkem kyseliny isoftalové mají lepší mechanické vlastnosti za zvýšené teploty i po vystavení horké vodě, vyšší povrchový lesk, dobrou vláčnost a přilnavost ke sklu a kovu. Jejich nevýhodou je sklon ke krystalizaci zvláště u etylenglykolových typů [1].



Obr. 4. Kyselina isoftalová

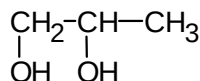
Použitím kyseliny tereftalové získáme pryskyřice, které jsou špatně rozpustné ve styrenu. Jsou však odolnější vůči hydrolyze a mají větší tvarovou stálost za tepla než isoftalové typy [1, 14].



Obr. 5. Kyselina tereftalová

Polyalkoholy

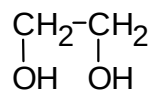
Polyalkoholy tvoří další podstatnou složku řetězce UP. Jejich volba značně ovlivňuje především vláčnost, krystalinitu a citlivost pryskyřice k vodě a její tepelnou odolnost. Z polyalkoholů se nejvíce používá 1,2 – propylenglykol. Jeho nesymetrická metylová skupina znesnadňuje krystalizaci nenasycených polyesterů a zvyšuje rozpustnost styrenu. Zvýšená rozpustnost ve styrenu je vítanou vlastností usnadňující síťovací reakci.



Obr. 6. 1,2 – propylenglykol

Při výběru požadovaného polyalkoholu především záleží na jeho délce řetězce, symetrické struktuře a přítomnosti éterové vazby. neboť obecně lze říci, že s prodlužujícím se řetězcem polyalkoholu roste vláčnost a zvyšuje se rázová houževnatost, avšak všechny ostatní vlastnosti se zhoršují. Éterová vazba v polyalkoholu zvyšuje citlivost pryskyřice k vodě a teple a substituce na uhlících alfa vede ke zhoršení mechanických vlastností i tepelné odolnosti pryskyřice [14].

Použitím etylenglykolu získáme maleinátoftalové polyestery, které jsou omezeně mísitelné se styrenem (max. ze 30 %). Ke zlepšení snášenlivosti se styrenem se používá směs etylenglykolu a 1,2 – propylenglykolu v molárním poměru 1:1. Tyto pryskyřice mají i lepší mechanické vlastnosti než samotné propylenglykolové typy.



Obr. 7. Etylenglykol

U nenasycených polyesterů s velkou chemickou odolností se používá derivát dianu (2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propanu). Tyto nenasycené polyesterové z hydrogenovaného dianu odolávají řadě kyselin do teploty 100 °C a vroucím 10 %ním roztokům hydroxidů alkalických kovů [14].

1,2-cyklohexandiol se používá k výrobě polyesterů, které mají vysoký bod měknutí a jsou po vytvrzení křehké. Mezi další používané glykoly patří např. glycerol a pentaerytriol, jejichž přidávkou lze dosáhnout velkého rozvětvení řetězců nenasycených polyesterů [14].

Monomery

Aby bylo možno UP vytvrdit na produkt s použitelnými vlastnostmi, musí být předpolymer UP rozpuštěn v nenasyceném monomeru. Monomer, který zde plní úlohu nejen reaktivního rozpouštědla, ale zároveň i síťujícího činidla, musí splňovat následující požadavky:

- Musí se dostatečně snášet s polyesterem za normální i za snížené teploty.
- Směs monomeru a nenasyceného polyesteru musí být po vytvrzení homogenní.
- Reakce mezi monomerem a dvojnou vazbou na polyesterovém řetězci musí probíhat rychleji než polymerace samotného monomeru.
- Kopolymerace musí proběhnout za obvyklých podmínek v přijatelné době [4].

Styren - K výrobě běžných typů pryskyřic se jako rozpouštědlo i síťující činidlo nejvíce používá styren, který je schopen kopolymerovat s nenasycenými polyesterami i při normálních teplotách a je poměrně levný. Styren je s běžnými typy polyesterů jen omezeně mísitelný (30 až 50 mol. %). Optimální dávkování styrenu se pohybuje kolem 30 až 40 mol.% [14, 15]. Obsah styrenu má také vliv na výsledné vlastnosti UP. Při obsahu styrenu 36 – 40 % [14] nemá monomer vliv na výsledné mechanické vlastnosti, avšak při

vyšším zředění tyto vlastnosti klesají. Nevýhodami při použití styrenu jsou jeho hořlavost a těkavost. Proto se hledají monomery, kterými by bylo možno styren nahradit.

Karbodiimid - V poslední době byly představeny nové síťující systémy, mezi něž patří i karbodiimid, s jehož pomocí je možno docílit zlepšení mechanických vlastností výsledného produktu a tím i širšího použití [16].

Vinyltoluen - Mezi další nenasyčené monomery určené k síťování nenasyčených polyesterů patří i vinyltoluen, který se používá pro lisované výrobky. Jeho výhodou je vyšší bod varu, menší nasákavost po zesíťování a menší smrštění při polymeraci [13,14].

Metylmetakrylát - se prakticky využívá jen ve směsích se styrenem a to kvůli svým nevhodným kopolymeračním parametrům s nenasyčenými polyesterami fumarátového typu. Metylmetakrylát se mísí až s 80 mol. % styrenu. Nenasyčené polyesterové směsi metylnmetakrylátu a styrenu mají větší odolnost proti povětrnostním vlivům, větší smrštění po zesíťování a nižší tepelnou odolnost [1]. K zesíťování nenasyčených polyesterů lze použít i **diallylftalát** nebo **triallylkyanurát**, díky kterým má výsledný produkt vysokou tepelnou odolnost [13, 14].

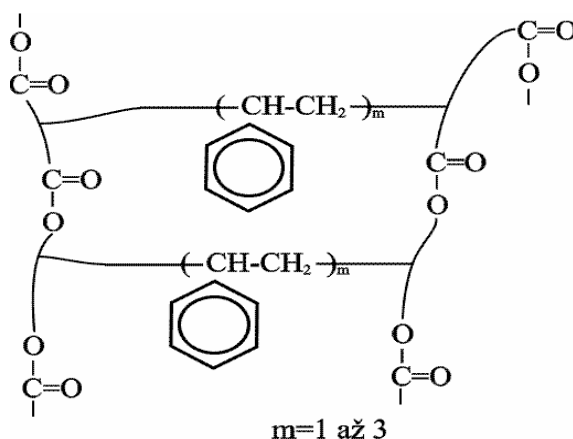
Vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic

Vytvrzování znamená kopolymeraci dvojných vazeb nenasyčeného polyesteru s dvojnými vazbami reaktivního monomeru. Nenasyčené polyesterové obsahují v řetězci dvojnou vazbu, proto ho můžeme považovat za polyfunkční monomer. Díky těmto dvojným vazbám je možné po rozpouštění ve vhodném monomeru provést kopolymerační reakci, která následně vede k zesíťování. V tomto případě se jedná o radikálovou kopolymeraci, která probíhá ve třech fázích:

- Inicie - vznik volných radikálů
- Propagace - růst řetězce
- Terminace, transfer - konec růstu

Nejčastěji druhou kopolymerační složkou pryskyřice je styren. Vytvrzování je pak tzv. radikálová kopolymerace těchto dvou složek – styrenu a nenasyčeného polyesterového

řetězce za vzniku nerozpustného zesítěného produktu, kde styren má funkci spojovacího článku.



Obr. 8. Způsob síťování styrenem

Při iniciaci dochází k rozpadu použitého iniciátoru na volné radikály, které jsou velmi reaktivní a napadají v systému slabá místa–nenasycené dvojné vazby [14, 17]. Jako iniciátorů se používá organických peroxidů, což jsou deriváty peroxidu vodíku, kde alespoň jeden ze dvou vodíkových atomů je nahrazen organickou skupinou [14]. Často se používá směs dvou iniciátorů pro zvýšení rychlosti vytvrzování. Vhodnou kombinací organických peroxidů lze ovlivňovat i fyzikální vlastnosti zesíťovaných nenasyčených polyesterových pryskyřic [18].

Zvýšená teplota se používá pro zahájení iniciace. Použité iniciátory, tedy organické peroxidy, jsou látky, které se při své kritické teplotě rozkládají na volné radikály. Každý peroxid má kritickou teplotu, která je pro něj charakteristická. Použijeme-li urychlovačů, můžeme kritickou teplotu snížit u některých typů až na teplotu blízkou pokojové.

Další fází je propagace, kde dochází k adici volných radikálů vzniklých rozpadem organických peroxidů na další molekuly monomeru a UP řetězců přítomných v systému. Při této kopolymeraci dochází hned k několika typům adičních reakcí, neboť v systému jsou dva typy nenasyčených vazeb schopných adiční reakce s volnými radikály, a to nenasyčený UP řetězec a nenasyčený monomer (nejčastěji styren) [14, 17]. Během fáze propagace dochází ke vzniku nekonečné sítě [20].

Posledním stádiem při radikálové řetězové kopolymeraci je terminace nebo transfer. U terminace dochází po srážce dvou monofunkčních radikálů ke vzniku nasycené

molekuly. Přitom může dojít ke spojení nebo disproportionaci v případě, že stérické uspořádání brání ve spojení dvou částí. Při transferu dochází k nasycení rostoucího radikálu molekulou rozpouštědla, monomeru nebo polymeru a zároveň vzniká nový radikál schopný dalšího růstu.

Nedostatky při vytvrzování

Ve směsi musí být nenasyčená polyesterová pryskyřice spolu s peroxidem a urychlovačem ve vzájemné rovnováze. V opačném případě může dojít k nedotvrzení, což má za následek třeba nízkou odolnost proti vodě a zhoršené mechanické a dielektrické vlastnosti, což mohou způsobovat různé faktory :

- Nízký obsah peroxidu nebo urychlovače
- Velké množství inhibitoru v polyesterové pryskyřici
- Obsah aktivního kyslíku v peroxidu, je příliš nízký
- Příliš vysoký obsah urychlovače
- Příliš nízká teplota vytvrzování
- Přítomnost vlhkosti, která zpomaluje vytvrzování
- Přítomnost vzdušného kyslíku, což se projevuje obzvláště při vytvrzování v tenkých vrstvách
- Příliš vysoký obsah styrenu nebo nevyhovující plnivo či pigment [14, 19]

Vlastnosti vytvrzených polyesterových pryskyřic

Vytvrzené polyesterové pryskyřice jsou netavitelné a nerozpustné. Zahříváním poněkud měknou a v některých rozpouštědlech botnají. Jejich tepelná odolnost, odolnost proti botnání, mechanické i dielektrické vlastnosti závisí na složení výchozího polyesteru, na jeho zředění monomerem a na dokonalosti vytvrzení.

Jedním z hlavních faktorů je poměr nenasyčené dikarboxylové kyseliny k nasycené kyselině. Pevnost vytvrzených pryskyřic s obsahem nenasyčené dikarboxylové kyseliny vzrůstá do maxima a po jeho dosažení opět klesá. S rostoucí relativní molekulovou hmotností polyesteru se zlepšují vlastnosti pryskyřice, zejména pevnost v tahu a tvarová

stálost za tepla, zkracuje se doba zgelovatění i vytvrzování, ovšem vzrůstá také viskozita pryskyřice.

Při vytvrzování za normální teploty je pevnost v tahu a ohybu po prvních několika dnech malá. Konečné pevnosti se dosahuje až za 4 týdny nebo i později. Ovšem i pak se optimálních hodnot dosáhne jen po vytemperování. Také při vytvrzování za tepla se dosáhne konečné hodnoty teprve po několika dnech a to tím dříve, čím je vytvrzovací teplota vyšší. Při tepelném stárnutí za teplot asi do 120 °C dochází ke zlepšení mechanických vlastností.

Na mechanické vlastnosti má výrazný vliv stupeň izomerace kyseliny maleinové na kyselinu fumarovou. Obsah styrenu v rozmezí od 36 % do 40 % nemá rozhodující vliv na mechanické vlastnosti pryskyřice. Při dalším zředování polyesteru dochází ke zhoršování vlastností i ke zpomalení kopolymerace. Ovšem pro různé pryskyřice je optimální různý obsah monomeru. Se stoupajícím obsahem styrenu v pryskyřici klesá viskozita. Mechanické vlastnosti jsou relativně málo citlivé na obsahu styrenu v pryskyřici [4, 14].

1.3.2.2 Vinylesterové pryskyřice (VE)

Svou chemickou povahou jsou příbuzné nenasyceným polyesterovým a epoxidovým pryskyřicím a tím patří k termosetům. Pojem vinylesterové pryskyřice je mírně zavádějící. Vinylester je v běžném názvosloví obecný název pro polymery s esterovou skupinou vzniklou esterifikací monomerní organické kyseliny obsahující vinylovou $-\text{CH}=\text{CH}_2$ skupinu s alkoholem. Polymerace potom probíhá na vinylové skupině tohoto esteru. Na trhu byly vinylesterové pryskyřice představeny během 70. let minulého století [1].

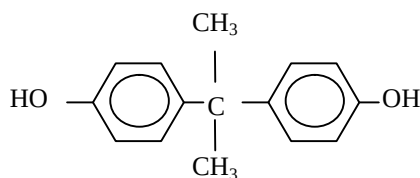
Vinylestery jsou termosety velmi vhodné pro výrobu kompozitů vyztužených skleněnými i uhlíkovými vlákny určených pro náročnější aplikaci a jako nátěrové hmoty. Kompozity s vinylesterovou matricí vynikají především vysokou chemickou odolností a jsou schopny odolávat velkému mechanickému namáhání, přičemž jsou levnější než kompozity s epoxidovou matricí.

Tyto výhody vyplývají z některých vlastností vinylesterových pryskyřic jako jsou :

- Řiditelná nízká molekulová hmotnost
- Epoxidová páteř se sníženým obsahem esterových skupin a koncových nenasyčených reakčních skupin, jejímž důsledkem je zvýšení chemické odolnosti, odrazové pružnosti, pravidelnosti vytvrzené struktury s nižším vnitřním napětím.
- Přítomnost hydroxylových a akrylátových skupin, které zajišťují dobrou smáčivost a přilnavost k polárním povrchům jako jsou vlákna.

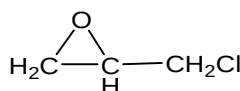
Základní suroviny pro výrobu vinylesterů

Základní surovinou pro výrobu polyesterů je bis-fenol A neboli dian, který se vyrábí kondenzací fenolu s acetonem v prostředí kyseliny sírové nebo solné. Jedná se o stejnou surovinu, která se používá při výrobě běžných epoxidových pryskyřic.



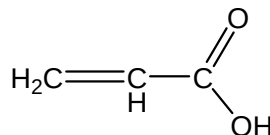
*Obr. 9. Dian nebo-li
(2,2-bis (4-hydroxyfenyl)propan)*

Další látkou používanou při výrobě epoxidů i VE je epichlorhydrin.



Obr. 10. Epichlorhydrin

Kyselina akrylová je jediná složka, kterou se VE odlišují od epoxidových pryskyřic a která dává VE charakter polyesteru.

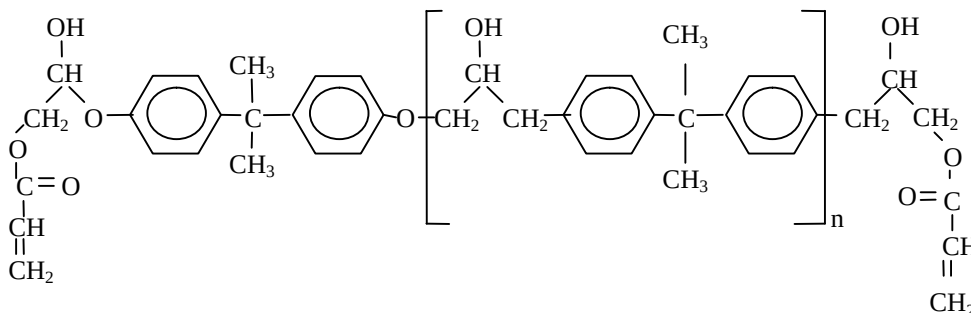


Obr. 11. Kyselina akrylová

Při syntéze VE nejprve dochází k alkalické kondenzaci epichlorhydrinu s dianem. Při této kondenzaci probíhají 2 hlavní reakce. Reakce epoxidového kruhu v epichlorhydrinu s fenolickým hydroxylem, a potom odštěpení HCl ze vzniklých chlorhydrinetherů za vzniku epoxidových skupin. Epoxidové skupiny vzniklých diandiglycidyletherů dále reagují s fenolickým hydroxylem dalšího dianu za vzniku výšemolekulárních epoxidových oligomerů.

V dalším kroku přípravy VE dochází k esterifikaci epoxidových skupin vzniklých popsanými reakcemi kyselinou akrylovou. Teplota reakční směsi nesmí překročit určitou teplotu, kdy by docházelo k esterifikaci hydroxylových skupin uvnitř řetězce. Pokud by k esterifikaci hydroxylů uvnitř epoxidových řetězců došlo, ztratil by vzniklý VE jednu z hlavních předností (chemickou odolnost), protože by prudce vzrostl počet méně stabilních esterových vazeb. Další nevýhodou by bylo zvýšení počtu míst schopných síťování radikálovou polymerací, což by znehodnotilo vynikající deformační vlastnosti VE a vedlo by k poklesu jeho pevnosti, i když by došlo ke zvýšení modulu pružnosti.

Výsledkem správně provedené esterifikace je řetězec zakončený reaktivními vinylovými vazbami schopnými rychlé radikálové polyadiční reakce.



Obr. 12. Příklad vinylesterového řetězce

Ze schématu jsou zřejmé zásadní odlišnosti VE řetězců ve srovnání s UP. Jedná se především o existenci pouze dvou esterových vazeb a dvou C=C vazeb v molekule VE. V UP existuje mnohem větší množství jak esterových tak C=C vazeb. Větší počet esterových vazeb vede k nižší odolnosti proti působení agresivního, především bazického prostředí. Větší počet dvojných vazeb způsobuje při úplné konverzi větší hustotu UP sítě a tím i polymeru, který má sice vyšší modul pružnosti, ale je velmi křehký. Vzhledem k tomu, že k úplné konverzi dvojných vazeb téměř nikdy nedochází, je UP i mnohem náchylnější k degradaci způsobené UV zářením ve srovnání s VE.

Vytvrzování vinylesterů

Pro vinylestery se používají stejné vytvrzovací systémy jako pro UP. Nejčastěji používaným iniciátorem je dibenzoylperoxid. Pro nejrychlejší vytvrzení lze použít kombinace několika iniciátorů a urychlujících katalyzátorů, mezi které patří např. dimetylanilin. Pro dosažení optimálních chemických, fyzikálních a mechanických vlastností je možno VE dotvrzovat při zvýšených teplotách.

Vinylestery obsahují už od výrobce různá množství reaktivního monomerního rozpouštědla, nejčastěji styrenu. Toto množství se obvykle pohybuje podobně jako u UP okolo 35 – 50 hm.%. Stejně jako u UP však styren polymeruje částečně sám se sebou a část ho vytěká při zpracování, proto se styrenu dodává do reakční směsi molární nadbytek. Mechanické vlastnosti VE závisí na obsahu styrenu.

Vlastnosti vinylesterové pryskyřice

Vinylesterové pryskyřice jsou díky složení svého řetězce svou povahou blízké jak epoxidovým, tak nenasyceným polyesterovým pryskyřicím a spojují v sobě výhody obou. Nejsou tak drahé jako epoxidové pryskyřice, ale zachovávají si zároveň vysokou odolnost a vynikající mechanické vlastnosti.

Výborně se hodí do agresivního chemického prostředí a pro kompozity vystavené velkému mechanickému namáhání. Ve většině aplikací nevyžadujících speciální elektrické vlastnosti a dlouhodobé použití při vysokých teplotách je možno pomocí VE nahradit dražší a mnohými technologiemi hůře zpracovatelné epoxidové pryskyřice.

Díky svým vlastnostem jsou tyto kompozity používány v leteckém, dopravním a chemickém průmyslu, průmyslu pro zpracování ropy, papírenském průmyslu, pro výrobu nádrží, potrubí ale i člunů, lodí, bazénů a lopatek větrných elektráren [1, 21].

1.3.2.3 Epoxidové pryskyřice (EP)

EP lze připravit např. epoxidací nenasycených sloučenin :

- Katalyckou oxidací v plynné či kapalně fázi kyslíkem, ozónem, oxidačními činidly
- Epoxidací organickými peroxykyselinami nebo anorganickými peroxykyselinami a jejich deriváty, které jsou předem připravené či vznikají během procesu
- Epoxidací pomocí halogenhydrinů a jejich derivátů
- Biologickou epoxidací [2]

Základní suroviny pro přípravu epoxidových pryskyřic (EP)

Nejpoužívanějšími epoxidy jsou pryskyřice patřící mezi aromatické glycidylethery získávané alkalickou kondenzací dianu (2,2 bis-p-hydroxy-fenylpropanu či bisfenolu A) s epichlorhydrinem nebo dichlorhydrinem. Z celkové výroby epoxidů připadá na tento typ asi 90% světové produkce [2]. Při jejich vzniku dochází k reakcím, při nichž se postupně střídají kondenzace s adicí. Nejdříve se otevře kruh fenolovým vodíkem a nastane adice za vzniku hydroxylové skupiny. V alkalickém prostředí pak reaguje hydroxylový vodík se sousedním chlórem za odštěpení HCl a vzniku nové epoxidové skupiny. Ta pak reaguje s další molekulou fenolu za vzniku hydroxylové skupiny atd. [22].

Mimo epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A je k dispozici široká řada epoxidů založených na bázi jiných materiálů jako jsou např. epoxidy na bázi novolaků či cykloalifatické epoxidy. Novolakové epoxidy mají, díky své vícefunkčnosti a pevné zesíťované struktuře, vysokou chemickou a tepelnou odolnost. Pro elektrotechnické izolační součásti se s úspěchem používají cykloalifatické epoxidy [1].

Vytvrzování epoxidových pryskyřic

Vytvrzování EP na rozdíl od UP či VE, které probíhá výlučně radikálovou adiční polymerací, lze vytvrzování EP provádět několika způsoby. Tvrdidlo totiž může na rozdíl od styrenu u předešlých typů pryskyřic mnohem podstatněji ovlivnit fyzikálně chemické vlastnosti vytvrzené pryskyřice.

Nejčastěji používanými postupy tvrzení jsou :

- Polyadice probíhají na epoxidových skupinách (polymeračním činidlem jsou sloučeniny s volnými vodíkovými atomy), má největší význam v technické praxi
- Polykondenzace na přítomných hydroxylových skupinách
- Polymerace epoxidových skupin (iniciace pomocí silných anorganických kyselin a alkylků)

Vlastní vytvrzování může za pokojové teploty trvat až několik dnů, používá se ve speciálních případech, kde EP slouží jako adheziva velkých dílců a zvýšení teploty není praktické.

Jako katalyzátory polymerační reakce přicházejí v úvahu terciální aminy a kvartérní amoniové sloučeniny nebo komplexy fluoridu boritého. Spojení molekul EP je přitom uskutečňováno výhradně eterovými můstky. U pryskyřic obsahující ještě hydroxylové skupiny je reakce složitější neboť se jí účastní i tyto skupiny [14].

Vlastnosti epoxidových pryskyřic

Vlastnosti epoxidů jsou závislé na chemickém složení (druhu výchozích látek), na způsobu jejich přípravy (mol. hmotnosti), na druhu a množství použitých tvrdidel a na podmínkách vytvrzování. Jiným způsobem ovlivnění vlastností epoxidů je plnění. Plnění umožňuje výrobu velkých složitých a tvarově náročných dílů z pryskyřic a přitom snižuje jejich cenu. Plniva mají také velmi příznivý vliv na již tak nízké smrštění epoxidů, které je ovlivňováno především teplotou vytvrzování.

K dalším vlastnostem patří zejména dobrá adheze k výztuži, kovům a jiným materiálům, dobré mechanické a vynikající dielektrické vlastnosti a dobrá chemická a tepelná odolnost. Zásadou svých vlastností jsou epoxidy aplikovány do mnoha průmyslových odvětvích. Epoxidy lze využít jako lepidla, licí a lisovací pryskyřice, nátěrové a lehčené hmoty a jako pojiva v kompozitech vyztužených vlákny [2].

1.3.2.4 Akrylové pryskyřice

Akrylové pryskyřice jsou novou a ještě málo probádanou oblastí, z hlediska jejich složení, struktury i vlastností. Jedním ze zástupcem modifikovaných akrylových pryskyřic je pryskyřice s obchodním názvem Modar. Byla uvedena na trh v roce 1985 jako jedna z nových pryskyřičných reaktoplastů kapalné pryskyřice. Má široké spektrum využití v automobilovém, komunikačním a spotřebním průmyslu.

Modar pryskyřice je v podstatě uretan-metakrylátový polymer. Kde monomerem je metylmetakrylát. Základní rysy všech pryskyřic typu Modar je jejich nízká viskozita a vysoká reaktivita. Výrobní profily z Modaru jsou zbavené vnitřního tlaku a centrálních či povrchových trhlin profilů. Má znamenitou kompatibilitu mezi pryskyřicí a výztuží a velmi dobré mechanické vlastnosti a chemickou odolnost. Výhodou je i vysoce kvalitní povrchová úprava.

Pryskyřice typu Modar 826HT byla speciálně vyvinuta pro pultruzní výrobu a poskytuje rovnováhu vzhledem k optimální povrchové úpravě a produktivitě. Modar pryskyřice se pouze nepatrně liší od nenasycených polyesterových a vinylesterových pryskyřic [23].

1.4 Mechanické vlastnosti

1.4.1 Vlivy na mechanické vlastnosti UP pryskyřic

Díky rozmanitým vlastnostem jsou UP pryskyřice používány v mnoha průmyslových odvětvích. Avšak použití UP pryskyřic je částečně omezeno křehkostí a sklonem k poruchám. Obvykle lze tyto problémy řešit modifikací řetězce UP nebo přidavkem příměsí.

1.4.1.1 Složení základní směsi

Vliv použitého systému iniciátorů na rázovou houževnatost isoftalové pryskyřice

Byla publikována měření, jejichž cílem bylo zjistit vliv složení iniciačního systému na rázovou houževnatost a ohybové vlastnosti UP pryskyřic. Z naměřených dat vyplynulo, že rázová houževnatost se může změnit až o 17%, pokud je použit jiný systém iniciátorů

(byl srovnáván systém na bázi tercbutyl peroxibenzoátu TBPB a metyletyl keton peroxidu MEKP, lepších výsledků bylo dosaženo v případě TBPB).

Na stejném systému byly sledovány i ohybové vlastnosti. I zde došlo ke zlepšení vlastností v případě použití TBPB, a to ke zvýšení pevnosti v ohybu o 5% a modulu pružnosti v ohybu o 2%. Tyto výsledky zřejmě souvisí s rychlostí reakce a se vzniklými defekty v polymerní matrici v důsledku smršťení a exotermického zabarvení vytvrzování [24].

Obsah monomeru

Obsah monomeru má vliv jak na smršťení UP pryskyřic, tak na mechanické vlastnosti vytvrzených UP pryskyřic. Se vzrůstajícím obsahem styrenu klesá rázová houževnatost až o 32%, jak plyne ze srovnání směsí o molárních poměrech dvojných vazeb isoftalové UP a styrenu 2:1 a 4:1.

Snížení rázové houževnatosti je zřejmě způsobeno vznikem delších řetězců homopolymeru styrenu mezi dvojnými vazbami UP pryskyřic, čímž se stává křehčí.

Naopak mez pevnosti a modul pružnosti v ohybu roste se zvyšujícím se obsahem styrenu ve vytvrzované směsi. Z výsledků plyne, že pevnost v ohybu isoftalové pryskyřice s rostoucím obsahem styrenu nepatrně roste a to o 9,5% při poměru 4:1 styrenu versus 2:1. V případě modulu pružnosti dochází k téměř efektu, avšak nárůst byl pouze o 4,8% [24].

1.4.2 Kaučuky

Kaučuky (elastomery) se již řadu let používají ke zvyšování houževnatosti různých materiálů, jako je kaučukem ztužený polystyren. Také fenolické pryskyřice, polyimidy a polyester byly modifikovány začleněním druhé kaučukové fáze. Zdokonalení houževnatosti nenasycených polyesterových pryskyřic a odolnosti proti poškození polyesterové matrice kompozitů je zaznamenáno v mnoha studiích [25].

Zavedení elastomerní fáze do pryskyřice vede k nepravidelnému rozptýlení kaučukových částic v materiálu. Kompatibilita vzniklé směsi závisí především na složení hlavního řetězce elastomeru, jeho molekulové hmotnosti, typu a koncentraci funkčních skupin elastomeru a také na složení hlavního řetězce pryskyřice [25].

V pracích Suspena, Yonga a Pascaulta byla studována mísitelnost systému pryskyřice – kaučuk. V jejich práci byly použity butadienakrylonitrilový kopolymer zakončený karboxylovou skupinou (CTBN) a butadienakrylonitrilový kopolymer zakončený epoxidovou skupinou (ETBN) a byl zjišťován jejich účinek na morfologii.

Zavedením CTBN kopolymeru do UP pryskyřice vzniká systém o dvou fázích, přičemž kaučuk je obsažený v minoritní fázi a je absolutně nemísitelný s pryskyřicí. Výsledkem toho je morfologie s širokou distribucí velikosti částic v rozsahu 1 – 50 μm . Vzniklá struktura příliš nezlepšuje mechanické vlastnosti jako je rázová houževnatost.

Distribuce částic má také za následek velký rozptyl výsledných hodnot při rázové zkoušce, z čehož plyne, že je snaha získat co nejužší distribuci velikosti částic. Mimo těchto aspektů je houževnatost ovlivněna také koncentrací kaučukové fáze, velikostí částic a mezifázovou soudržností.

1.4.3 Low Profile Additive - LPA

1.4.3.1 Princip funkce LPA

Již od roku 1957, kdy byl ve Francii registrován první patent [20], je známo, že přidavkem termoplastu (LPA) do UP pryskyřice lze redukovat některé problémy při vytvrzování. K nejpoužívanějším LPA patří PVAc, PMMA a termoplastický polyuretan (PU), které se přidávají k UP pryskyřicím obvykle ve formě roztoku v monomeru, kterým je nejčastěji styren.

Přidavkem LPA lze ovlivnit řadu vlastností UP pryskyřic. Lze jimi například snížit objemové smrštění, či ho dokonce eliminovat [26]. Se zvyšujícím se množstvím se ale také mění mechanické vlastnosti, proto je důležité nalézt optimální množství aditiva, aby výsledné vlastnosti produktu byly vyhovující.

Princip působení LPA můžeme popsat následovně. Složky směsi pro přípravu UP pryskyřice (LPA, styren a nezreagovaná polyesterová pryskyřice) jsou zpočátku dobře mísitelné. Avšak v průběhu síťovací reakce dochází ke vzniku mikrogelových částic kopolymeru nenasyceného polyesteru a styrenu. S pokračujícím síťováním roste koncentrace mikrogelových částic a ty se stávají nemísitelné. Díky tomu začnou koagulovat ve formě větších částic o velikosti cca 1 mikrometr. Takto probíhá vytvrzování až do okamžiku, kdy množství spojených částic je příliš vysoké na to, aby mohlo tvořit

kontinuální fázi. Morfologie sítě polyesterů v přítomnosti LPA je tedy dvoufázová struktura převážně bikontinuální, složená z částic polyesteru a fáze bohaté na LPA.

V průběhu reakce se blízko bodu gelace ve fázi bohaté na LPA začínou vytvářet mikrotrhliny, které jsou způsobené jednak rozdílnou teplotní roztažností nenasyčeného polyesteru a LPA, jednak různou teplotou skelného přechodu. Mikrotrhliny vznikají také proto, že LPA je nereaktivní část vytvrzovaného systému, zatímco polyester nikoli. Tyto mikrotrhliny například redukuje objemové smrštění vytvrzené pryskyřice [27].

Efektivita LPA je ovlivňována řadou vlivů. Především je důležitý druh LPA použitý pro danou pryskyřici. Efektivita aditiv je do určité míry určena polaritou LPA a Huang [28] tvrdí, že čím je LPA polárnější, tím je efektivnější.

Také obsah monomeru, který bývá v koncentraci 50 až 70 % hmotnosti aditiva, určuje účinnost LPA a je nutno tento vliv styrenu eliminovat. Konečná struktura je modifikována, podobně jako je to v případě čisté UP pryskyřice, při různé koncentraci styrenu [10].

Dalším faktorem ovlivňujícím efektivitu LPA je jeho střední molekulová hmotnost, kdy se zvyšující se střední molekulovou hmotností dochází ke snadnější separaci fází, která však proběhne příliš brzy, kvůli čemuž se nevytvoří efektivní bikontinuální fáze. Působení LPA negativně ovlivňuje také široká distribuce molekulové hmotnosti nenasyčených polyesterů, neboť molekuly UP o větší délce snadno vytvoří větší hustě zesíťovanou mikrogelovou částici, která se dříve separuje a v zesíťovaném produktu tak vznikají nestejně velké shluky částic [10].

Také typ použité modifikující pryskyřice a diolu má výrazný vliv na použití LPA, neboť je ovlivňována mísitelnost směsi UP pryskyřice a LPA. Bylo zjištěno, že nejlépe působí PVAc v čistých UP pryskyřicích na bázi maleinanhydridu, zatímco s přidavkem modifikující pryskyřice (nejvíce byla zkoušena isoftalová pryskyřice) schopnost efektivního působení LPA klesá [10].

1.4.3.2 *Materiály používané jako LPA*

Polyvinylacetát

PVAc patří k nejčastěji používanému LPA a účinnosti množství termoplastu na snížení smrštění byla věnována celá řada prací. Bylo zjištěno, že PVAc vytváří dokonalou bikontinuální fázi v UP pryskyřici. Tato bikontinuální fáze se začíná tvořit v oblasti koncentrací, ve které PVAc snižuje smrštění vytvrzené polyesterové pryskyřice téměř o 50% (pro UP na bázi propylenglykolu a maleinandhydridu z 8,5% na 4,5%, při teplotě 35°C) [10]. Mimo tuto oblast má PVAc pouze aditivní vliv [29, 30], a to i přesto, že bikontinuální struktura stále existuje. Oblast efektivního působení PVAc se pohybuje v rozmezí cca 3 až 5 % při teplotách 35 °C. Při vyšších teplotách se tato oblast posunuje do vyšších koncentrací, kdy při teplotě 80 °C je v rozmezí 4,5 až 6 % [29]. Při 110 °C pak byla zjištěna podobná oblast. Vhodná střední molekulová hmotnost PVAc se pohybuje v rozmezí 10000 až 250000 g/mol [10].

Polymetylmetakrylát

Dalším velmi rozšířeným aditivem je PMMA. Bylo zjištěno, že se jedná o materiál s mísitelností horší než v případě PVAc a z toho také vyplývá rozdílná struktura vytvrzené směsi. PMMA během počáteční fáze vytvrzování (stupeň konverze asi 4 %) vytváří domény bohaté na PMMA, tvořené shluky mikrogelových částic, které však mají různou velikost pohybující se od 0,1 do 2,5 μm [28, 31]. Mikrogelové částice se dále vyvíjejí a ve vytvrzené UP pryskyřici se v rámci domén o velikosti asi 1 μm vyskytují částice menší než 0,1 mikrometru a částice v rozmezí 1,5 až 2 mikrometry [10, 31]. PMMA je méně polární než PVAc a má přibližně poloviční schopnost redukovat smrštění ve srovnání s PVAc [15].

Termoplastický polyuretan

Termoplastický polyuretan patří k LPA s největší polaritou a je používán ve velkém množství modifikací v rozmezí středních molárních hmotností 6500 g/mol [28,30] až 30000 g/mol. Struktura vznikající v průběhu vytvrzování UP pryskyřic je velmi podobná jako v případě PVAc a je závislá na konkrétně použitém typu UP. V některých případech jsou výsledkem mikrogelové shluky sférického typu a nebo ve tvaru listu kapradiny

[10, 28, 31]. Výsledky dilatometrických měření se opět liší v závislosti na druhu použitého aditiva a UP pryskyřice.

Ostatní LPA

Méně používané LPA je PS, o střední molární hmotnosti okolo 150000 g/mol, který je nejméně polární a vykazuje nejhorší LPA efekt [32, 28]. Dále jsou v literatuře zmiňovány nasycené polyester, které jsou schopny redukovat smrštění při koncentraci 10 až 15 % na polovinu [10, 29] respektive při koncentraci 35 % na čtvrtinu. Morfologie vytvrzené směsi je velmi podobná PMMA .

Mezi LPA jsou také uváděny látky na základě modifikované kyseliny ftalové a acetátu celulózy. Dříve používaným aditivem je také PE [10].

V roce 2002 firma Reichhold uvedla na trh nové aditivum, které má podobné kompenzační vlastnosti jako PVAc, ale lepší možnost barvení do tmavých odstínů a velmi dobrý lesk [10].

1.4.3.3 Vliv LPA na mechanické vlastnosti

Rázová houževnatost

Obecně přítomnost LPA výrazně ovlivňuje mechanické vlastnosti vytvrzené UP pryskyřice a tento vliv je velmi závislý na typu použitého LPA a UP pryskyřice. S přidavkem PVAc bylo zjištěno, že s rostoucím množstvím PVAc klesá hodnota rázové houževnatosti, a to až o 74 % již při obsahu 7 % PVAc. Rázová houževnatost s přidavkem PVAc klesá v celém oboru hodnot celkem lineárně. Zvyšování obsahu PVAc se tedy rázová houževnatost snižuje, což je zřejmě způsobeno vlivem dvoufázového systému. Pro jiné typy pryskyřic byly publikovány výsledky opačné, což je zřejmě způsobeno typem použité pryskyřice a PVAc, kdy vzniká odlišná dvoufázová struktura velikostí vzniklých částic v rámci této struktury.

Naopak s přidavkem PU se hodnoty rázové houževnatosti měnily skokově. Při obsahu 3,7 % PU rázová houževnatost nejprve klesá, pak však došlo ke zvýšení rázové houževnatosti isoftalové pryskyřice, a to v intervalu koncentrací 5,2 až 6,7 % PU, kdy se rázová houževnatost zvýšila o 31 %. Tyto změny rázové houževnatosti mohou být vysvětleny vznikem dvoufázového systému PU a isoftalové UP pryskyřice,

kdy při obsahu 3,7 % PU nevzniká ještě bikontinuální struktura materiálu, ale přes kontinuální fáze UP pryskyřice a diskontinuální fáze PU, který narušuje strukturu UP pryskyřice, a tím snižuje její rázovou houževnatost. Při vyšších koncentracích PU v UP již vzniká efektivní bikontinuální struktura, která zvyšuje rázovou houževnatost isoftalové UP pryskyřice. Při nárůstu koncentrace PU nad 9,7 % je již obsah PU větší než je nezbytně nutný pro vznik bikontinuální struktury a přesto, že morfologie vypadá podobně jako při koncentracích 5,2 a 6,7 %, množství PU mezi částicemi UP je již příliš velké. Důsledkem toho je zvýšení jejich vzájemné vzdálenosti a snížení rázové houževnatosti, neboť termoplastický PU má horší kohézní vlastnosti než samotná UP pryskyřice.

Jak bylo zmíněno výše, použitý typ iniciátoru má vliv na působení LPA, neboť ovlivňuje průběh vytvrzování, a tím vznik dvoufázového systému. Vhodným systémem iniciátorů pak lze získat nárůst rázové houževnatosti až o 32% v případě PU [24].

Ohybové vlastnosti

Na ohybové vlastnosti má přítomnost LPA výrazný vliv jako na rázovou houževnatost s tím rozdílem, že se vlastnosti vytvrzené pryskyřice s rostoucím obsahem LPA snižují. To je pak závislé na typu použitého LPA. Přídavkem PVAc se prudce zhoršují ohybové vlastnosti – u koncentrace 7 % PVAc činí pokles pevnosti v ohybu až 42 % a modul pružnosti o 17 %. Hodnota modulu pružnosti se zvyšujícím obsahem PU také klesá a to až o 30 %. Výsledky pevnosti v ohybu jsou srovnatelné s aditivem PVAc.

Při srovnání hodnot pevnosti v ohybu pryskyřic bez aditiv bylo zjištěno, že použití rozdílných typů iniciátorů došlo k nepatrnému nárůstu a to o 5 %, u modulu pružnosti v ohybu činilo zvýšení pouze 2 %. Při použití různých typů LPA se pak tyto rozdíly projeví ještě více a i v tomto případě zřejmě platí, že rozdíly ohybových vlastností jsou způsobeny rozdílným průběhem vytvrzování. Přičemž průběh vytvrzování ovlivňuje strukturu pryskyřic, a tím i má vliv na vznik případných defektů ve struktuře UP pryskyřic. Avšak vliv systému iniciátorů na pevnost v ohybu a modul pružnosti v ohybu není příliš podstatný. Významnější je aditivní vliv LPA [24].

1.5 Technologie zpracování kompozitů

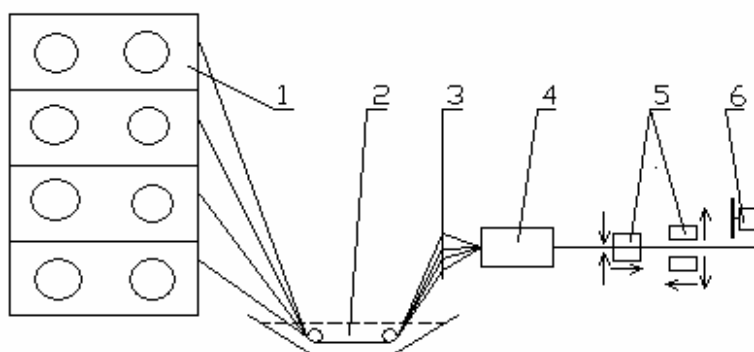
Je celá řada technologií, které se zpracovávají výchozí suroviny na konečný produkt (kompozitní materiál). Používané způsoby výroby kompozitů jsou ruční kladení, navíjení, stříhání, dále uzavřené procesy jakými jsou pultruze, SMC, BMC a RTM. Navíjení a pultruze jsou procesy kontinuální. Technologie BMC, RTM a pultruze probíhají při vyšších teplotách.

Pultruze je z hlediska optimalizace technologických parametrů nejsložitější, ale přesto je poměrně levná jak z hlediska strojního vybavení tak i z hlediska nákladů na lidské zdroje [23, 32]. Z tohoto důvodu v následující kapitole tuto technologii více přiblížím.

1.5.1 Pultruze

1.5.1.1 Popis technologie

Pultruze, neboli tažení kompozitních profilů, je automatizovaný kontinuální proces, jehož principem je vedení dlouhých impregnovaných vláken (výztuží) vytvrzovací formou (pultruzní hlavou), kde dochází k zafixování tvaru polymerní matrice (profilu).



Obr. 15. Náskres pultruzní linky s otevřenou lázní

Části pultruzeru:

1 - Zásobník výztuží - Zásobník výztuží je obvykle složen ze stojanu na rovingy a držáků pro zavěšení rolí rohoží a tkanin. Roving je na stojanu umístěn tak, že vlákno se buď odvíjí středem cívky (cívky stojí na polici vertikálně) nebo tak, že vlákno se odvíjí

obvodem cívky (jsou zavěšeny středem na horizontálně umístěných trnech). Držáky rohoží a tkanin jsou ve formě horizontálních tyčí kolmých k ose taženého profilu a umístěných nad i pod jeho osou. Vláknata jsou tažena přes detekční čidla, která slouží ke kontrole jejich kontinuálnosti. Zásobníky jsou značných rozměrů, protože je často zapotřebí velkého množství zásobních cívek. Pro tažení běžných profilů je počet cívek rovingů 10 - 100 a počet rohoží 1 - 5 [3].

2 - Impregnační zóna - V této části jsou tažená vlákna důkladně sycena polymerní směsí. Existují dva základní systémy impregnace, a to otevřená lázeň a přímé vstřikování polymerní směsi pod tlakem do přední části vytvrzovací formy. Použití impregnačního systému závisí na taženém profilu. Pro tlustostěnné profily se často používá namáčecí vany opatřené válečky pro upravení obsahu pryskyřičné směsi a k eliminování vzduchových bublin a sběrnými deskami sloužící ke svedu přebytečné pryskyřice zpět do vany. Polymerní lázeň je možno vyhřívat a tak snižovat viskozitu směsi. Tento způsob syčení vláken má nevýhody vzniklé především při impregnaci nenasyčenými polyestery nebo vinylesterovými pryskyřicemi, kdy se uvolňuje těkavý styren, který je značně nepříjemný. Další nevýhodou je značně neestetické pracovní prostředí pro obsluhu způsobené stékáním přebytečné pryskyřičné směsi nazpět. Tyto problémy jsou potlačeny použitím přímého vstřikování pryskyřičné směsi pod tlakem do přední části vytvrzovací formy v několika místech. Nevýhodou této impregnace je nedokonalé prosycení vláken pryskyřicí, proto se toho syčení používá pro tažení tenkostěnných profilů.

3 – Naváděcí deska - Před vstupem výztuže do vytvrzovací formy je umístěna naváděcí deska k dokonalému prostorovému umístění vláken.

4 - Pultruzní hlava (tvarovací a vytvrzovací forma) - Vytvrzovací forma je rozdělena do 1 - 4 teplotních zón, ve kterých je možno teplotu řídit [3]. Počet teplotních zón závisí na použité pryskyřici, délce formy, atd. Na délkách jednotlivých zón závisí i odtahová rychlost. Na vstupu hlavy je třeba materiálu dodat energii, aby mohla začít probíhat síťovací reakce. Forma může být vyhřívána elektrickými odporovými články či olejovým topením. K vytvrzení tenkostěnných profilů dochází velmi rychle vlivem

rychlého přenosu tepla do celého objemu profilu a lze tedy profil táhnout vyšší rychlostí maximálně 3 m/min [3]. V případě tažení tlustostěnných profilů je vytvrzení polymerní matrice zajištěno radiofrekvenčním ohřevem. Další zóna je chladicí, aby udržela teplotu profilu, která roste reakčním teplem vzniklým při síťovací reakci a frikčním teplem. Nejčastěji je chlazena vodou. Teplota podél vytvrzovací formy je kontrolována termočlánky umístěnými přímo na hlavě.

Odsávací zařízení - Při tažení kompozitů se uvolňují těkavé složky nejčastěji styren, který je značně iritující. K odstranění tohoto problému se používá účinné odsávání. Nastává zde jiný problém v likvidaci škodlivých výparů. Firma Barys Technologies Inc., Mendota Heights, Minn. vyvinula biofiltrační zařízení. Biofiltrační zařízení se skládá ze dvou za sebou umístěných nádob, které obsahují dřevěné třísky, v nichž vegetují bakterie a houby. Tyto organismy rozkládají škodliviny na CO_2 a H_2O . Biofiltry lze lehce likvidovat na běžných skládkách. Tento způsob likvidace škodlivin má jen pětinaové náklady ve srovnání se spalováním škodlivin [33].

5 - Tažné zařízení - Jedná se o zařízení, které mechanicky táhne vytvrzený profil konstantní rychlostí a zajišťuje tak i pohyb výztuže přes impregnační zónu a vytvrzovací formu. Tažným zařízením můžou být dvě soustavy dvou protisobě jdoucích hydraulicky ovládaných desek posouvajících se a předávajících si vytahovaný profil a nebo dva protisobě otáčející se pásy vyrobené z různých materiálů jako je dřevo a pryž. Dřevěné pásy můžou být tvarovány dle taženého profilu. Tažné zařízení bývá umístěno na dvou místech a to za vytvrzovací hlavou a před dělicím zařízením.

6 - Dělicí zóna - Mezi prvním a druhým stupněm tažného zařízení bývá umístěno měřicí ústrojí, které pomocí ovládacího zařízení řídí zařízení v dělicí zóně. Pomocí řezacího zařízení je vytvrzený profil dělen na požadovanou délku. Řezací nástroj se při dělení s profilem pohybuje stejnou rychlostí jakou je rychlost odtahového zařízení. Po ukončení řezání se vrací zpět do výchozí polohy. Řeznými nástroji jsou kotouče obsahující diamantový prach. Je možno použít i ručního řezacího zařízení, ale délka profilu je potom zatížena jistou nepřesností.

1.5.1.2 Použití pultruze

Tažené profily jsou jednosměrně orientované lamináty s vynikajícími mechanickými vlastnostmi ve směru vláken, ale horšími napříč vláken, což vyplývá z jejich struktury. Pevnost v tahu je udávána až 830 MPa a Youngův modul až 41 GPa [34]. Tyto vlastnosti je předurčují jako výborný konstrukční materiál, také pro jejich dobré izolační vlastnosti a chemickou odolnost [23, 32].

Oblasti použití putruzních výrobků:

- Elektrotechnika – dobré izolační vlastnosti – nevodivé žebříky, izolanty i celé sloupy elektrického vedení, lišty pro vedení kabelů a ochranné pouzdra optických kabelů, transformátorové stanice [23, 32]
- Stavebnictví – výztuže do betonu, protihlukové bariéry, podpěry plotů, náhrady části poškozených krovů, střešní a mostní konstrukce, okenní profily, chemicky odolné rošty a žebříky, konstrukční panely domů a obkladové panely
- Doprava – nosníky, nosné i nenosné panely nákladních vozů, autobusů a železničních vagónů, částí lodních trupů, nástaveb a komínů, přístavní a plavební brány [23, 32]
- Netypické použití pultruze – výroba velkých zásobníků přímo na místě, pomocí mobilní pultruzní linky. Vakuová pultruze – výroby pultruzních profilů s pěnovou strukturou vytvrzené polymerní matrice [4]

2 PRAKTICKÁ ČÁST

2.1 Cíle diplomové práce

Cílem této diplomové práce bylo změřit a vyhodnotit mechanické vlastnosti různých typů pryskyřic používaných pro výrobu reaktoplastických matric a vliv modifikujících přísad (aditiv) na jejich mechanické vlastnosti.

Pro vyhodnocení mechanických vlastností byly použity tyto metody měření :

- Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy
- Měření pevnosti v ohybu

2.2 Popis přísad

V následujícím rozpisu jsou uvedeny dostupné informace o jednotlivých složkách (materiálové listy výrobce), které byly použity pro přípravu směsí této diplomové práce.

2.2.1 Pryskyřice

2.2.1.1 *Nenasycené polyesterové pryskyřice*

VIAPAL H 262 (S) (v práci je uváděno H262S)

- Isoftalový typ
- Výrobce VIANOVA KUNSTHARZ
- Viskozita η (23 °C): 1,0 – 1,2 Pa.s
- Hustota ρ (25 °C): 1170 kg/m³
- Obsah styrenu: 34 ± 1 hm. %

NORPOL 720-020

- Isoftalový typ
- Výrobce REICHHOLD AS
- Viskozita η (23 °C): 0,55 - 0,65 Pa.s

- Hustota ρ (25 °C): 1100 kg/m³
- Obsah styrenu: 38 ± 2 hm. %

AROPOL S560 ZX

- Typ pryskyřice výrobce neuvádí
- S obsahem aditiva pro snížení smrštění
- Výrobce ASHLAND
- Viskozita η (23 °C): 1,3 Pa.s
- Obsah styrenu: 43 hm. %

NORPOL 540-000

- Ortoftalový typ
- Výrobce REICHHOLD AS
- Viskozita η (23 °C): 0,7 -1,0 Pa.s
- Hustota ρ (25 °C): 1100 kg/m³
- Obsah styrenu: 34 ± 2 hm. %

NORPOL 600-060

- Pryskyřice s obsahem aditiva pro snížení smrštění
- Výrobce REICHHOLD AS
- Viskozita η (23 °C): 0,8 -1,1 Pa.s
- Hustota ρ (25 °C): 1100 kg/m³
- Obsah styrenu: 57 ± 2 hm. %

NORPOL DION 31066 (v práci je uváděno Dion 31066)

- Vysoce reaktivní polyesterová pryskyřice s obsahem aditiva pro snížení smrštění
- Výrobce REICHHOLD

- Viskozita η (25 °C): $1,4 \pm 0,2$ Pa.s
- Hustota (25°C): 1100 ± 20 kg/m³
- Obsah styrenu: 40 hm. %

2.2.1.2 Vinylesterové pryskyřice :

NORPOL DION 9100 (v práci je uváděno Dion 9100)

- Bisfenol-A epoxy-vinylesterová pryskyřice
- Výrobce REICHHOLD AS
- Viskozita η (23 °C): 0,55 - 0,65 Pa.s
- Hustota ρ (23 °C): 1020 – 1060 kg/m³
- Obsah styrenu: 43 - 47 hm. %

NORPOL DION 9500 (v práci je uváděno Dion 9500)

- Kaučukem modifikovaná epoxy-vinylesterová pryskyřice
- Výrobce REICHHOLD
- Viskozita η (23 °C): 0,55 - 0,75 Pa.s
- Hustota ρ (23 °C): 1030 – 1070 kg/m³
- Obsah styrenu: 38 - 42 hm. %

CHROMOVINIL V 276

- Vinylesterová pryskyřice na bázi epoxidu dianu
- Výrobce SCOTT BADER
- Viskozita η (25 °C): 0,5 Pa.s
- Obsah styrenu: 42 ± 2 hm. %

HETRON 922

- Epoxy-vinylesterová pryskyřice
- Výrobce ASHLAND
- Viskozita η (25 °C): 0,4 Pa.s
- Hustota ρ (23 °C): 1040 kg/m³
- Obsah styrenu: 45 hm.%

2.2.1.3 Akrylová pryskyřice :**MODAR 826 HT**

- Pryskyřice s nízkým smrštěním, obsahuje MMA jako reaktivní monomer
- Výrobce ASHLAND
- Viskozita η (25 °C): 0,135 Pa.s
- Hustota ρ (23 °C): 1120 kg/m³
- Obsah MMA: 40 hm.%

2.2.2 Aditiva**URALLOY 2020**

- Termoplastická polyester-uretanová pryskyřice
- Výrobce ASHLAND
- Viskozita η (25 °C): 1,18 Pa.s
- Obsah styrenu: 50 hm.%

NORPOL 9885

- PVAc - polyvinylacetát
- Výrobce REICHHOLD
- Obsah styrenu: 67 hm.%

- Viskozita η (27 °C): 0,7 – 1,2 Pa.s

AROPOL Q6514

- Kyselé působící polyvinylacetátový kopolymer
- Výrobce ASHLAND
- Viskozita η (25 °C): 5,0 Pa.s
- Obsah styrenu: 60 hm. %

AROPOL Q8000

- Nasycený polyester
- Výrobce ASHLAND
- Viskozita η (25 °C): 1,2 Pa.s
- Obsah styrenu: 50 hm. %

DIANAL BR78

- Čistý PMMA - polymethylmetakrylát
- Výrobce FOSCH
- Bílý prášek

2.2.3 Iniciátory***PERKADOX 16***

- BTBCPK - bis(4-tercbutylcyklohexyl) peroxidikarbonát
- Výrobce AKZO NOBEL
- Skupenský stav pevný, bílý prášek
- Hustota ρ (25 °C): 1130 kg/m³
- Teplota samovolného rozpadu 40°C

Butanox HBO 50 (v práci uváděno HBO 50)

- MEKP - metyletylketon peroxid
- Výrobce AKZO NOBEL
- Skupenský stav kapalný
- Hustota ρ (25 °C): 1180 kg/m³
- Samovolný rozklad: nad 60 °C

2.2.4 Ostatní složky***Styren***

- Hustota ρ (20 °C): 906 kg/m³
- Teplota varu: 145 °C
- Značná těkavost, hořlavost a nepříznivé fyziologické účinky
- Kopolymeruje za normální i zvýšené teploty

Separátor PAT 667

- Nezneutralizovaný alkohol fosfát
- Výrobce VURTZ
- Hustota ρ (25 °C): 980 kg/m³
- Viskozita η (27 °C): 0,165 Pa.s

ATH

- Aluminum- trihydrát
- Retardér hoření
- Prášek

2.3 Příprava směsí a zkušebních těles

2.3.1 Příprava směsí

K navážení směsí bylo použito polypropylenového kelímku objemu 200 ml, do něhož byly pomocí injekčních stříkaček a lžičky nadávkovány jednotlivé složky směsi dle tabulek č. 1-19.

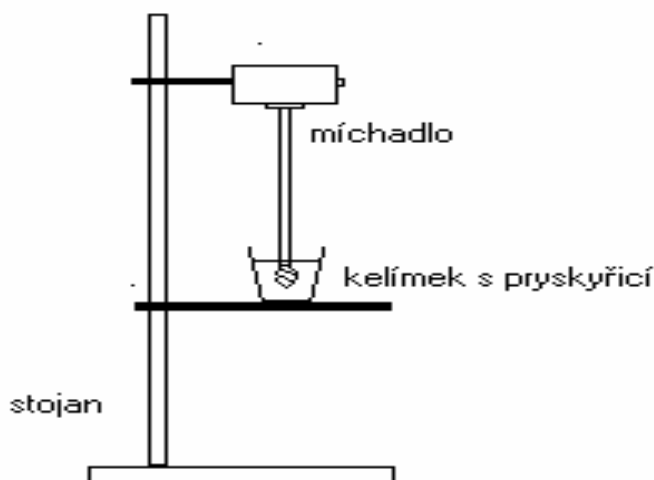
Do kelímku byl nejprve vždy navážen Perkadox 16 (BTBCPK), který byl ve formě prášku. Poté byl přidán styren, ve kterém se Perkadox 16 rozpustil, a tím se předešlo problému s rozmícháním prášku v pryskyřici. Navažování dalších přísad muselo probíhat co nejrychleji, aby nedošlo ke zkreslení hodnot navážky, protože styren je těkavý. Další látky se přidávaly v pořadí peroxid HBO 50 a separátor PAT 667. Nakonec byla do směsi přidána pryskyřice, případně i aditivum. Pro lepší orientaci jsou tyto složky uváděny v titulcích směsí (tabulkách, grafech) jako základ směsi.

U směsí isoftalové UP pryskyřice H262S s přidavkem aditiva PVAc, případně PU, bylo cílem zjistit vliv koncentrace aditiva na mechanické vlastnosti pryskyřice. Tato aditiva byla přidávána do zkušebních směsí prostřednictvím komerčních aditiv, ve kterých je kromě aditiva obsažen i styren. Jelikož koncentrace styrenu má také vliv na mechanické vlastnosti pryskyřice, bylo nutné množství styrenu dodané do směsi komerčním aditivem nechat odpařit. Protože styren je vysoce těkavý, odpařování probíhalo při pokojové teplotě přímo na laboratorní váze.

K navažování směsí bylo použito digitální laboratorní váhy s přesností 0,001g. Na zkušební tělesa spotřebujeme přibližně 50 g směsi, je to příliš malé množství k dosažení dostatečné přesnosti navážky a k dostatečnému promíchání směsi. Aby byly minimalizovány možné chyby, bylo připraveno množství 100 g základní pryskyřice.

Míchání směsí

Pro mechanické zkoušky jsou potřebná zkušební tělesa vyrobená z dokonale homogenní směsi a bez vzduchových bublin. Aby byly jednotlivé složky rozloženy stejnoměrně v celém systému, byla směs míchána na míchací aparatuře.



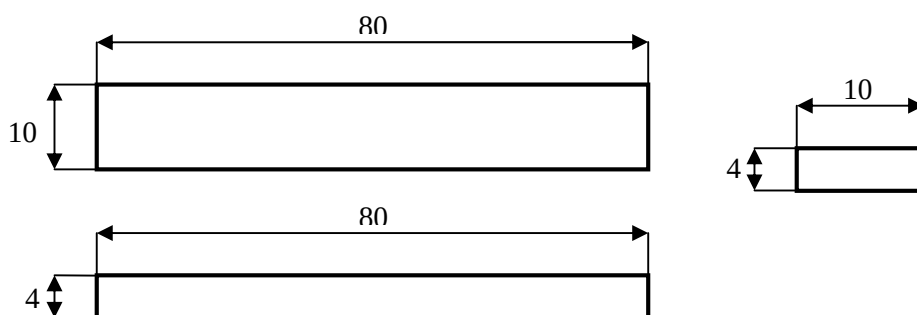
Obr. 16. Schéma míchací aparatury

Směs byla míchána 20 minut, byly zvolené mírné otáčky aby nedocházelo ke zavzdušnění směsi. Po promíchání směsi byla směs v kelímku vložena na 20 min do exsikátoru aby došlo k odsátí případných vzduchových bublinek ve směsi, kde podtlak byl daný vývěvou. Po odvzdušnění směsi byl uzavřen ventil od exsikátoru, vypnuta vývěva a pomalým otevíráním ventilu exsikátoru rušeno vakuum.

2.3.2 Příprava zkušebních těles

Tvar zkušebních těles

Tělesa byla připravována ve dvanáctinásobné ocelové formě. Forma se skládala ze dvou symetrických desek, které byly sevřeny pomocí šroubů. Po složení formy byly z jedné strany formy otvory pro nalévání směsi do jednotlivých dutin. Tvar dutin ve formě neboli výsledných zkušebních těles je na obrázku č. 17.



Obr. 17. Náčrt zkušebního tělesa, rozměry jsou v milimetrech

Příprava formy

Ocelovou formu bylo nutné ošetřit přípravkem aby nedocházelo k fixaci zkušebního tělesa k formě. K tomu posloužil separátor s názvem FREKOTE 700-NC. V tenkých vrstvách byla forma natřena tímto přípravkem minimálně desetkrát, aby se vytvořila dostatečná separační vrstva. Po každém nátěru se nechala vrstva 5-10 minut zaschnout. Po zaschnutí poslední vrstvy separátoru byly natřeny styčné plochy formy tenkou vrstvou vazelíny a forma se složila a sešroubovala.

Příprava zkušebních těles

Po vyjmutí kelímku se směsí z vývěvy se směs ihned nalita do jednotlivých dutin formy, a to pomalu po stěnách formy, tak aby nedošlo k zavzdušnění směsi nebo k uzavření vzduchových bublin. Po nalití směsi do formy byla zkušební tělesa vytvrzována po dobu 1 hodiny v horkovzdušné sušárně při teplotě 70 °C a pak při 120 °C další 1 hodinu.

Po vytvrzení těles byla forma ochlazena na pokojovou teplotu a rozšroubována. Tělesa byla vyjmuta z formy ručně případně dřevěnou nebo plastovou špachtlí. Tělesa byla následně zbavena případných přetoků jemným smirkovým papírem.

2.3.3 Navážky složek směsí pro zkušební tělesa

V tabulkách této kapitoly naleznete navážky složek jednotlivých směsí. Protože dosažení přesné navážky s ohledem na nízké hmotnosti bylo obtížné, jsou zde uvedeny i hodnoty skutečných navážek. Složky jednotlivých směsí jsou v tabulkách uváděny v pořadí, v jakém byly do směsi přidávány.

U všech směsí je použitý stejný systém iniciátorů, navážky na 100 g pryskyřice:

- Perkadox 16 - 1,5 g
- HBO 50 - 0,75 g
- PAT 667 - 0,5 g
- Styren - 2 g

*Směs o základu UP pryskyřice H262S (srovnávací zkušební směs)**Tab. 1. Navážka – Základ směsi: H262S*

Složka směsi	Požadovaná navážka [g]	Skutečná navážka [g]
Perkadox 16	1,5	1,52
Styren	2	2,44
HBO 50	0,75	0,76
PAT 667	0,5	0,53
H262S	100	101,10

*Směsi o základu UP pryskyřice H262S a různých typů komerčních aditiv**Tab. 2. Navážka – Základ směsi: H262S + Norpol 9885*

Složka směsi	Požadovaná navážka [g]	Skutečná navážka [g]
Perkadox 16	1,5	1,50
Styren	2	2,08
HBO 50	0,75	0,76
PAT 667	0,5	0,51
H262S	100	100,00
Norpol 9885	20	20,10

Tab. 3. Navážka – Základ směsi: H262S + Uralloy2020

Složka směsi	Požadovaná navážka [g]	Skutečná navážka [g]
Perkadox 16	1,5	1,50
Styren	2	2,00
HBO 50	0,75	0,80
PAT 667	0,5	0,50
H262S	100	104,20
Uralloy 2020	10	10,60

Tab. 4. *Navážka – Základ směsi: H262S + Aropol Q6514*

Složka směsi	Požadovaná navážka [g]	Skutečná navážka [g]
Perkadox 16	1,5	1,50
Styren	2	2,22
HBO 50	0,75	0,76
PAT 667	0,5	0,50
H262S	100	98,80
Aropol Q6514	20	20,12

Tab. 5. *Navážka – Základ směsi: H262S + Aropol Q8000*

Složka směsi	Požadovaná navážka [g]	Skutečná navážka [g]
Perkadox 16	1,5	1,50
Styren	2	2,00
HBO 50	0,75	0,67
PAT 667	0,5	0,38
H262S	100	100,20
Aropol Q8000	20	20,02

Tab. 6. *Navážka – Základ směsi:**H262S + Dianal BR78 (roztok)**

Složka směsi	Požadovaná navážka [g]	Skutečná navážka [g]
Perkadox 16	1,5	1,50
Styren	2	2,06
HBO 50	0,75	0,80
PAT 667	0,5	0,46
H262S	100	100,10
Dianal BR78 (roztok)	20	20,01

* Dianal BR78 je dodáván ve formě prášku a byl rozmíchán ve stejném hmotnostním poměru styrenu.

Směsi o základu UP pryskyřice H262S a aditiva (PVAc nebo PU) o různých koncentracích aditiva vzhledem k hmotnosti H262S

*Tab. 7. Navážka – Základ směsi: H262S + PVAc,
směsi o různých koncentracích aditiva PVAc*

Složka směsi	Požadovaná navážka [g]	Skutečná navážka [g]			
Perkadox 16	1,5	1,50	1,52	1,50	1,50
Styren	2	2,00	2,00	2,00	2,00
HBO 50	0,75	0,75	0,73	0,77	0,78
PAT 667	0,5	0,52	0,50	0,43	0,49
H262S	100	104,80	100,30	100,10	100,10
Norpol 9885*	7/10/15/20	7,83	10,88	15,88	21,97
Množství odpařeného styrenu		5,25	7,36	11,05	14,71
Hmotnost PVAc k H262S		2,5 hm.%	3,5 hm.%	5 hm.%	7 hm.%

* Norpol 9885 – komerční aditivum, směs 33 hm.% PVAc ve styrenu, styren přidáný s komerčním aditivem, byl při přípravě zkušební směsi odpařen

*Tab. 8. Navážka – Základ směsi: H262S + PU,
směsi o různých koncentracích aditiva PU*

Složka směsi	Požadovaná navážka [g]	Skutečná navážka [g]				
Perkadox 16	1,5	1,50	1,50	1,51	1,50	1,51
Styren	2	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
HBO 50	0,75	0,77	0,72	0,74	0,74	0,75
PAT 667	0,5	0,50	0,53	0,52	0,51	0,56
H262S	100	102,30	100,20	100,70	100,10	101,70
Uralloy 2020*	5/7/10/15/20	5,04	7,04	9,85	14,1	18,50
Množství odpařeného styrenu		2,45	3,43	4,90	6,85	9,79
Hmotnost PU k H262S		2,5 hm.%	3,5 hm.%	5 hm.%	7 hm.%	9 hm.%

* Uralloy 2020 – komerční aditivum, směs 50 hm.% PU ve styrenu, styren přidáný s komerčním aditivem, byl při přípravě zkušební směsi odpařen

*Směsi o základech různých typů komerčních pryskyřic**Tab. 9. Navážka – Základ směsi: Norpol 720-020*

Složka směsi	Požadovaná navážka [g]	Skutečná navážka [g]
Perkadox 16	1,5	1,50
Styren	2	2,00
HBO 50	0,75	0,76
PAT 667	0,5	0,49
Norpol 720-020	100	100,00

Tab. 10. Navážka – Základ směsi: Aropol S560 ZX

Složka směsi	Požadovaná navážka [g]	Skutečná navážka [g]
Perkadox 16	1,5	1,50
Styren	2	2,02
HBO 50	0,75	0,76
PAT 667	0,5	0,49
Aropol S560 ZX	100	100,10

Tab. 11. Navážka – Základ směsi: Norpol 540-000

Složka směsi	Požadovaná navážka [g]	Skutečná navážka [g]
Perkadox 16	1,5	1,50
Styren	2	2,02
HBO 50	0,75	0,76
PAT 667	0,5	0,49
Norpol 540-000	100	101,20

Tab. 12. Navážka – Základ směsi: Norpol 600-060

Složka směsi	Požadovaná navážka [g]	Skutečná navážka [g]
Perkadox 16	1,5	1,50
Styren	2	2,01
HBO 50	0,75	0,77
PAT 667	0,5	0,51
Norpol 600-060	100	101,30

Tab. 13. Navážka – Základ směsi: Dion 9100

Složka směsi	Požadovaná navážka [g]	Skutečná navážka [g]
Perkadox 16	1,5	1,50
Styren	2	2,02
HBO 50	0,75	0,79
PAT 667	0,5	0,46
Dion 9100	100	104,90

Tab. 14. Navážka – Základ směsi: Dion 9500

Složka směsi	Požadovaná navážka [g]	Skutečná navážka [g]
Perkadox 16	1,5	1,50
Styren	2	2,00
HBO 50	0,75	0,75
PAT 667	0,5	0,51
Dion 9500	100	100,00

Tab. 15. Navážka – Základ směsi: Chromovinil V 276

Složka směsi	Požadovaná navážka [g]	Skutečná navážka [g]
Perkadox 16	1,5	1,50
Styren	2	1,99
HBO 50	0,75	0,75
PAT 667	0,5	0,50
Chromovinil V 276	100	101,50

Tab. 16. Navážka – Základ směsi: Dion 31066

Složka směsi	Požadovaná navážka [g]	Skutečná navážka [g]
Perkadox 16	1,5	1,50
Styren	2	2,12
HBO 50	0,75	0,75
PAT 667	0,5	0,50
Dion 31066	100	101,00

Tab. 17. Navážka – Základ směsi: Hetron 922

Složka směsi	Požadovaná navážka [g]	Skutečná navážka [g]
Perkadox 16	1,5	1,50
Styren	2	2,00
HBO 50	0,75	0,76
PAT 667	0,5	0,49
Hetron 922	100	100,00

Tab. 18. *Navážka – Základ směsi: Modar 826 HT*

Složka směsi	Požadovaná navážka [g]	Skutečná navážka [g]
Perkadox 16	1,5	1,50
Styren	2	2,00
HBO 50	0,75	0,75
PAT 667	0,5	0,50
Modar 826 HT	100	100,40

Tab. 19. *Navážka – Základ směsi: Modar 826 HT + ATH*

Složka směsi	Požadovaná navážka [g]	Skutečná navážka [g]
Perkadox 16	1,5	1,5
Styren	2	2,02
HBO 50	0,75	0,75
PAT 667	0,5	0,5
Modar 826 HT	100	100,4
ATH	100	100

2.4 Použité metody měření

2.4.1 Stanovení rázové houževnatosti

2.4.1.1 Typy zkoušek rázové houževnatosti

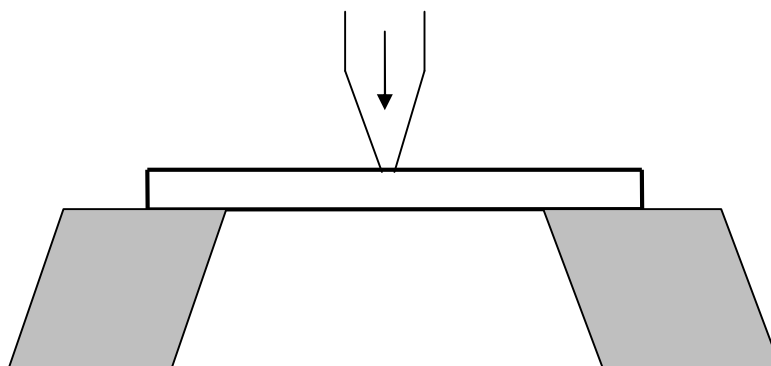
Mechanické vlastnosti jsou finální vlastnosti daného materiálu, které podmiňují jeho vhodnost pro určenou funkci a použití v praxi.

O zkoušce rázové houževnatosti se často konstatuje, že patří mezi fyzikálně nejméně srozumitelné metody zkoušení materiálů. Přesto se právě této zkoušky velmi často používá. Důvodem je nejen její jednoduchost, ale také dobrá korelace mezi experimentálními hodnotami a provozním chováním materiálu, který často selže právě v důsledku mechanického nárazu.

Rázová zkouška představuje pouhou kvalitativní metodu, která umožňuje vzájemné porovnávání různých materiálů, ale výslednou hodnotu nelze dosazovat přímo do konstrukčních výpočtů (např. na rozdíl od zkoušky pevnosti v ohybu).

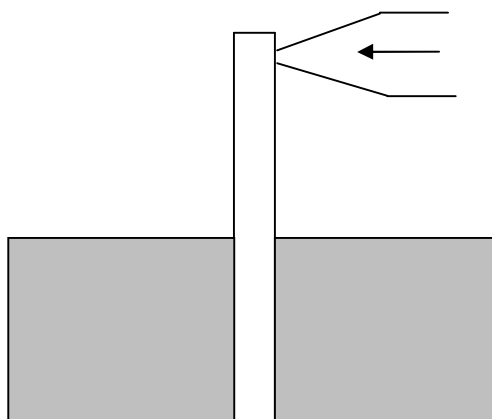
Klasickou zkoušku rázové houževnatosti lze provést dvěma způsoby :

- Metoda Charpy - Zkušební těleso je namáháno tříbodovým, případně čtyřbodovým ohybem, tedy jako nosník podepřený na obou koncích do jehož střední části při pokusu narazí nos kladiva.



Obr. 18. Zkouška rázové houževnatosti metodou Charpy

- Metoda Izod - Zkušební těleso je namáháno na ohyb jako jednostranně vetknutý nosník a je na opačném konci vetknutí přerážen nosem kladiva.



Obr. 19. Zkouška rázové houževnatosti metodou Izod

2.4.1.2 Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy podle ČSN EN ISO 179

Při zjišťování rázové houževnatosti připravených těles bylo postupováno podle české technické normy ČSN EN ISO 179:1998, Plasty - Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy, která vznikla převzetím mezinárodní normy EN ISO 179 : 1996, Plastics – Determination of Charpy impact strength.

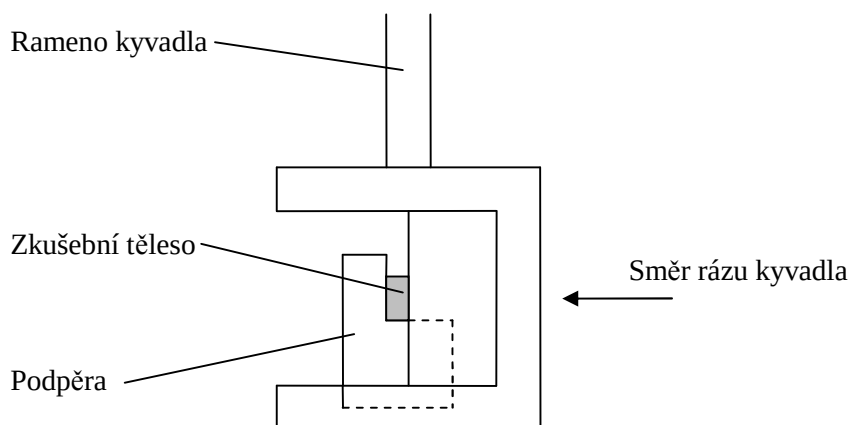
Podstatou zkoušky dle normy ČSN EN ISO 179 je přerážení zkušebních těles, umístěných vodorovně na dvou podpěrách, úderem rázového kladiva určité energie, přičemž směr nárazu musí procházet středem vzdálenosti mezi podpěrami. Norma předepisuje zkušební těleso ve tvaru hranolu. Měřená tělesa byla o rozměrech (viz Obr. 17) délka $l = 80 \pm 2$ mm, šířka $b = 10 \pm 0,2$ mm, tloušťka $h = 4 \pm 0,2$ mm.

Byla připravena tělesa z celkem 26 směsí různých typů pryskyřic a koncentrací (složení směsí viz. Tab. 1-19), přičemž z každé směsi bylo pro měření rázové houževnatosti použito 7 těles. Před samotnou zkouškou byly vždy změřeny rozměry tělesa digitálním posuvným měřidlem s přesností 0,01mm.

Měřicí přístroj rázové houževnatosti

Měření rázové houževnatosti bylo provedeno na Charpyho kladivu značky WEB WERKSTOFFPÜFMASCHINEN LEIPZICH, na kterém je měřicí stupnice uvedena

v kilopondech. Pro převod do soustavy SI na jouly byl použit přepočet $1 \text{ kpm} = 9,80665 \text{ J}$. Rozpětí podpěr L bylo dle normy stanoveno na 62 mm. Použito bylo kladivo s energií rázu 0,1 kpm, což přibližně odpovídá 1 J. Pro korekci byly změřeny ztráty třením bez zkušebního tělesa 0,02 J. Byla použita varianta měření rázu na širší stranu zkušebního tělesa bez vrubu.



Obr. 20. Poloha kyvadla v okamžiku rázu, ráz na širší stranu

Definice veličin

Energie spotřebovaná při přeražení zkušebního tělesa W byla zaznamenána na stupnici vychýlením ukazatele přístroje ve směru pohybu kyvadla.

Dle normy platí následující definice:

Rázová houževnatost Charpy zkušebních těles bez vrubu a_{cU} , je rázová energie v kilojoulech spotřebovaná k přeražení zkušebního tělesa bez vrubu vztažená na původní průřez zkušebního tělesa v metrech čtverečních [35].

Ze získaných hodnot byla vypočtena rázová houževnatost podle vztahu:

$$a_{cU} = \frac{W}{h \cdot b} \cdot 10^3 \quad (1)$$

Definice veličin:

a_{cU} - Rázová houževnatost Charpy [kJ.m^{-2}]

W - Rázová energie, spotřebovaná při přeražení zkušebního tělesa bez vrubu [J]

h - Tloušťka zkušebního tělesa [mm]

b - Šířka zkušebního tělesa [mm]

2.4.2 Měření pevnosti v ohybu

2.4.2.1 Měření pevnosti v ohybu podle ČSN EN ISO 178

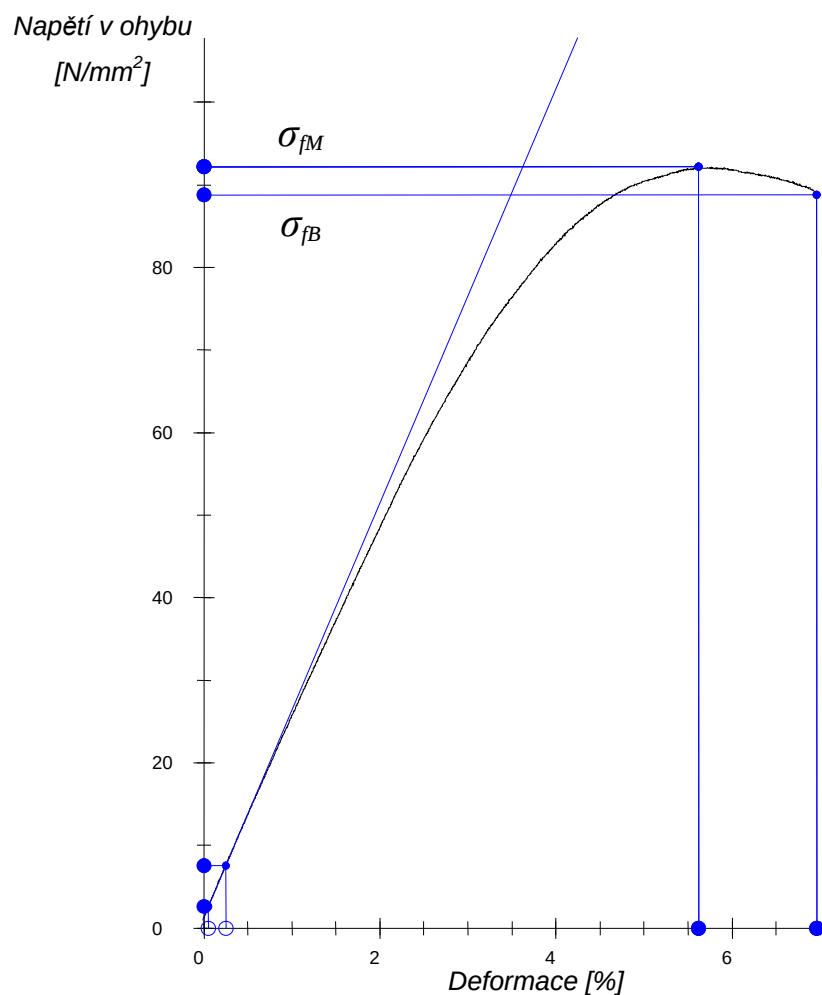
Pevnost v ohybu zkušebních těles byla měřena podle české technické normy ČSN EN ISO 178:1998, Plasty – Stanovení ohybových vlastností, která vznikla převzetím mezinárodní normy EN ISO 178:1996, Plastics. Determination of flexural properties.

Dle normy se metoda používá ke zjišťování chování zkušebních těles při namáhání ohybem, konkrétně pro stanovení pevnosti v ohybu, modulu pružnosti v ohybu a dalších závislostí mezi napětím a deformací za definovaných podmínek.

Podstata zkoušky spočívá v prohýbání zkušebního tělesa, volně podepřeného dvěma podpěrami, trnem uprostřed rozpětí podpěr. Zatěžování tělesa probíhá tak dlouho, dokud se těleso nezlomí nebo dokud deformace nedosáhne předem stanovené hodnoty. V průběhu procesu je měřena síla působící na těleso [26].

Norma předepisuje zkušební těleso ve tvaru hranolu. Měřená tělesa (viz. Obr. 17) byla o rozměrech délka $l = 80 \pm 2$ mm, šířka $b = 10 \pm 0,2$ mm, tloušťka $h = 4 \pm 0,2$ mm. Byla připravena tělesa celkem z 26 směsí různých typů pryskyřic (složení směsí viz. Tab.1-19) a z každého materiálu bylo pro měření pevnosti v ohybu použito 5 těles.

Zkouška byla provedena na stroji s označením ZWICK1456 – materialprüfung. Rozpětí podpěr L bylo nastaveno dle normy na 64 mm a rychlost posuvu ohýbacího trnu (nebo taky rychlost zkoušky) byla stanovena na 10 mm/min. Záznam a vyhodnocení dat bylo provedeno programem Test Xpert, verze 7.11.



Obr. 21. Příklad průběhu ohybové zkoušky
vyhodnoceného programem Test Xpert

Definice veličin:

- | | |
|---------------|--|
| σ_{fM} | Pevnost v ohybu [MPa] - maximální napětí, které snese zkušební těleso během zkoušky ohybem |
| σ_{fB} | Napětí v ohybu v okamžiku lomu [MPa] – napětí v ohybu v okamžiku lomu zkušebního tělesa |
| E | Modul pružnosti v ohybu [MPa] |

2.4.3 Statistické vyhodnocení dat

Jelikož naměřené hodnoty, platí pro ohyb i pro rázovou houževnatost, mají v některých případech velký rozptyl, je nutné tyto vyloučit hodnoty, aby nedošlo ke zkreslení výsledků.

U zkoušky rázové houževnatosti může být velký rozptyl dán samotnou měřicí metodou. Rozptyl hodnot mohou dále způsobit defekty v mikrostruktuře pryskyřice jako je nehomogenita materiálu těles (např. vzduchová bublina, nedokonalé promíchání složek) nebo může být příčinou rozptylu také nerovnoměrný povrch zkušebních těles. Přídavkem LPA může dojít k narušení rovnoměrné struktury pryskyřice, a tak i u modifikovaných pryskyřic lze očekávat velký rozptyl hodnot.

Byl vypočten aritmetický průměr ze vztahu:

$$x_{ar} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2)$$

Při vyhodnocování dat je dále důležité, jak jsou jednotlivé naměřené hodnoty x_i rozloženy kolem hodnoty aritmetického průměru x_{ar} . Tuto míru rozptylu kvantitativně charakterizuje směrodatná odchylka aritmetického průměru. Veličina x_i vyjadřuje jednotlivé naměřené hodnoty a n je počet měření. Vztah pro směrodatnou odchylku je:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (3)$$

Jednotky aritmetického průměru x_{ar} i směrodatné odchylky s jsou shodné s veličinou ze které jsou počítány. Variační koeficient udává procentuální podíl směrodatné odchylky a aritmetického průměru a vztah je ve tvaru:

$$v = \frac{s}{x_{ar}} \cdot 100 [\%] \quad (4)$$

K vyloučení odlehlých hodnot byl použit interval spolehlivosti $x_{ar} \pm 1,64 \cdot s$. Po vyloučení odlehlých hodnot byl vypočítán znovu aritmetický průměr, směrodatná odchylka a variační koeficient. Vyloučené hodnoty jsou v tabulkách naměřených mechanických vlastností zvýrazněny šedým pozadím.

2.5 Hodnoty mechanických zkoušek

V tabulkách v této kapitole naleznete zpracované výsledky mechanických zkoušek, zkoušky rázové houževnatosti Charpy a zkoušky pevnosti v ohybu. Hodnoty, které byly vyloučeny ze statistického zpracování, jsou vyznačeny šedým pozadím.

Směs o základu UP pryskyřice H262S (srovnávací zkušební směs)

Tab. 20. Mechanické vlastnosti, Základ směsi: H262S

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	$a_{CU} [kJ.m^{-2}]$
1	3,92	9,78	0,38	10,0
2	3,94	9,78	0,70	18,1
3	3,96	9,73	0,63	16,3
4	3,96	9,74	0,39	10,2
5	3,92	9,78	0,54	14,1
6	3,96	9,74	0,82	21,4
7	3,92	9,78	0,74	19,2
x_{ar}	3,94	9,76	0,60	15,6
s	0,02	0,02	0,20	4,4
v	0,5%	0,2%	28%	28%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
	[mm]	[mm]	$\sigma_{fM} [MPa]$	$\sigma_{fB} [MPa]$	E [MPa]
1	3,92	9,78	120	103	3031
2	3,94	9,78	119	116	2962
3	3,96	9,73	124	117	3220
4	3,96	9,74	125	118	3126
5	3,92	9,78	123	122	3176
x_{ar}	3,94	9,76	122	115	3103
s	0,02	0,02	3	7	106
v	0,5%	0,3%	2%	6%	3%

*Směsi o základu UP pryskyřice H262S a různých typů komerčních aditiv**Tab. 21. Mechanické vlastnosti,**Základ směsi: H262S + Norpol 9885*

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,94	9,88	0,23	5,79
2	3,94	9,86	0,28	7,32
3	3,94	9,88	0,23	5,79
4	3,93	9,85	0,25	6,33
5	3,93	9,88	0,29	7,58
6	3,94	9,86	0,25	6,31
7	3,94	9,88	0,23	5,79
x_{ar}	3,94	9,87	0,25	6,42
s	0,01	0,01	0,03	0,75
v	0,3%	0,1%	12%	12%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,94	9,88	71,0	71,0	2638
2	3,94	9,86	67,8	67,8	2696
3	3,94	9,88	76,8	76,8	2736
4	3,93	9,85	52,3	-	2825
5	3,93	9,88	70,1	70,1	2704
x_{ar}	3,94	9,87	71,4	71,4	2720
s	0,01	0,01	3,8	3,8	69
v	0,1%	0,1%	5%	5%	3%

*Tab. 22. Mechanické vlastnosti,
Základ směsi: H262S + Uralloy 2020*

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,96	9,94	0,93	23,7
2	3,96	9,93	0,76	19,2
3	3,96	9,93	0,93	23,7
4	3,98	9,97	0,82	20,8
5	3,96	9,91	0,92	23,5
6	3,96	9,93	0,94	23,9
7	3,98	9,97	0,84	21,3
x_{ar}	3,97	9,94	0,88	22,3
s	0,01	0,02	0,07	1,9
v	0,2%	0,2%	8%	8%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,94	9,83	89,3	-	2351
2	3,97	9,90	90,9	90,9	2723
3	3,96	9,92	94,9	72,2	2625
4	3,95	9,84	93,9	89,0	2594
5	3,90	9,89	99,5	78,0	2762
x_{ar}	3,94	9,88	93,7	66,0	2611
s	0,03	0,04	3,9	8,9	161
v	1%	0%	4%	14%	6%

*Tab. 23. Mechanické vlastnosti,
Základ směsi: H262S + Aropol Q6414*

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,96	9,95	0,38	9,71
2	3,94	9,89	0,34	8,81
3	3,96	9,95	0,30	7,72
4	3,94	9,89	0,29	7,55
5	3,95	9,91	0,20	5,01
6	3,89	9,95	0,27	7,09
7	3,96	9,89	0,37	9,52
x_{ar}	3,94	9,92	0,33	8,40
s	0,02	0,03	0,04	1,10
v	0,6%	0,3%	13%	13%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,93	9,88	75,2	75,2	2697
2	3,95	9,95	69,1	69,1	2675
3	3,89	9,9	65,5	65,5	2689
4	3,98	9,99	71,0	71,0	2588
5	3,89	9,9	67,2	65,9	2487
x_{ar}	3,93	9,92	69,6	69,3	2627
s	0,04	0,05	3,7	4,0	89
v	1%	0,5%	5%	6%	3%

*Tab. 24. Mechanické vlastnosti,
Základ směsi: H262S + Aropol Q8000*

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,97	9,92	0,48	12,2
2	3,97	9,92	0,34	8,72
3	3,96	9,91	0,60	15,2
4	3,94	9,92	0,51	13,0
5	3,94	9,91	0,34	8,79
6	3,96	9,95	0,35	8,96
7	3,97	9,92	0,48	12,2
x_{ar}	3,96	9,92	0,4	11,3
s	0,01	0,01	0,1	2,5
v	0,3%	0,1%	22%	22%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,97	9,92	92,2	88,8	2510
2	3,96	9,91	91,5	81,4	2471
3	3,94	9,92	93,9	93,5	2628
4	3,94	9,91	92,9	89,5	2593
5	3,96	9,95	94,4	94,3	2634
x_{ar}	3,95	9,92	93,0	89,5	2567
s	0,01	0,02	1,2	5,1	73
v	0,3%	0,2%	1%	6%	3%

*Tab. 25. Mechanické vlastnosti,
Základ směsi: H262S + Dianal BR78 (roztok)*

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,94	9,68	0,10	2,57
2	3,93	9,9	0,09	2,27
3	3,93	9,85	0,07	1,77
4	3,92	9,85	0,07	1,78
5	3,89	9,87	0,11	2,81
6	3,92	9,85	0,06	1,52
7	3,94	9,68	0,07	1,80
x_{ar}	3,92	9,81	0,08	2,07
s	0,02	0,09	0,02	0,48
v	0,4%	0,9%	23%	23%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,94	9,68	35,3	-	3292
2	3,93	9,9	45,5	-	3036
3	3,93	9,85	30,9	-	3275
4	3,92	9,85	49,6	-	3313
5	3,92	9,87	40,3	-	3190
x_{ar}	3,93	9,83	40,3	-	3221,3
s	0,01	0,09	7,5	-	113,6
v	0,2%	1%	19%	-	4%

Směsi o základu UP pryskyřice H262S a aditiva (PVAc nebo PU) o různých koncentracích aditiva vzhledem k hmotnosti H262S

Tab. 26. Mechanické vlastnosti,

Základ směsi: H262S + Norpol 9885 (2,5 hm.% PVAc)

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,91	9,74	0,41	10,8
2	3,90	9,76	0,37	9,8
3	3,91	9,74	0,69	18,0
4	3,90	9,76	0,69	18,0
5	3,90	9,86	0,31	8,2
6	3,94	9,80	0,71	18,3
7	3,92	9,72	0,52	13,6
x_{ar}	3,91	9,77	0,5	13,8
s	0,015	0,047	0,2	4,3
v	0,4%	0,5%	31%	31%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,91	9,74	127	127	3373
2	3,9	9,76	124	119	3284
3	3,9	9,86	125	124	3314
4	3,94	9,8	124	120	3197
5	3,92	9,72	126	126	3398
x_{ar}	3,91	9,78	125	123	3313
s	0,02	0,06	1,3	4	79
v	0,4%	0,6%	1%	3%	2%

Tab. 27. *Mechanické vlastnosti,**Základ směsi: H262S + Norpol 9885 (3,5 hm.% PVAc)*

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,92	9,87	0,54	13,9
2	3,91	9,9	0,39	10,1
3	3,92	9,87	0,57	14,7
4	3,91	9,9	0,53	13,7
5	3,89	9,89	0,41	10,7
6	3,93	9,7	0,45	11,8
7	3,94	9,74	0,49	12,8
x_{ar}	3,92	9,84	0,48	12,5
s	0,02	0,08	0,07	1,7
v	0,4%	0,8%	14%	14%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,92	9,87	113	111	3266
2	3,91	9,9	113	109	3231
3	3,89	9,89	93	93	3220
4	3,93	9,7	111	101	3148
5	3,94	9,74	109	106	3085
x_{ar}	3,92	9,82	108	104	3190
s	0,02	0,09	9	7	73
v	0,5%	1%	8%	7%	2%

Tab. 28. *Mechanické vlastnosti,**Základ směsi: H262S + Norpol 9885 (5 hm.% PVAc)*

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,96	9,95	0,48	12,2
2	3,89	9,72	0,39	10,4
3	3,95	9,79	0,39	10,1
4	3,92	9,75	0,47	12,3
5	3,91	9,86	0,55	14,2
6	3,92	9,75	0,32	8,5
7	3,91	9,86	0,55	14,2
x_{ar}	3,92	9,81	0,5	11,7
s	0,02	0,08	0,1	2,2
v	0,6%	0,8%	19%	19%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,96	9,95	106	106	3052
2	3,89	9,72	108	106	3178
3	3,95	9,79	105	98	3016
4	3,92	9,75	107	101	3086
5	3,91	9,86	109	101	3180
x_{ar}	3,93	9,81	107	102	3102
s	0,03	0,09	1	4	74
v	1%	1%	1%	4%	2%

Tab. 29. *Mechanické vlastnosti,**Základ směsi: H262S + Norpol 9885 (7 hm.% PVAc)*

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,91	9,86	0,21	5,60
2	3,92	9,74	0,30	7,96
3	3,91	9,86	0,25	6,61
4	3,92	9,74	0,29	7,71
5	3,95	9,89	0,31	8,03
6	3,90	9,80	0,37	9,75
7	3,90	9,86	0,31	8,16
$\bar{x}_{ar}$	3,92	9,82	0,30	7,69
s	0,02	0,06	0,04	1,01
v	0,4%	0,6%	13%	13%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,91	9,86	76,9	73,4	3125
2	3,92	9,74	76,0	76,0	3057
3	3,95	9,89	80,7	80,7	2988
4	3,90	9,80	86,9	86,8	3167
5	3,9	9,86	71,4	70,2	3176
$\bar{x}_{ar}$	3,92	9,83	78,4	77,4	3103
s	0,02	0,06	5,8	6,5	80
v	1%	1%	7%	8%	3%

Tab. 30. *Mechanické vlastnosti,**Základ směsi: H262S + Uralloy 2020 (2,5 hm.% PU)*

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,94	9,93	0,64	16,3
2	3,95	9,89	0,48	12,3
3	3,94	9,93	0,42	10,8
4	3,95	9,89	0,73	18,6
5	3,95	9,87	0,71	18,1
6	3,94	9,90	0,88	22,6
7	3,90	9,90	0,49	12,7
x_{ar}	3,94	9,90	0,60	15,9
s	0,02	0,02	0,20	4,2
v	0,5%	0,2%	27%	27%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,94	9,93	110	104	3054
2	3,95	9,89	109	104	2917
3	3,95	9,87	109	101	2928
4	3,94	9,90	109	105	3012
5	3,90	9,90	109	106	2961
x_{ar}	3,94	9,90	109	104	2975
s	0,02	0,02	0,3	2	58
v	1%	0,2%	0,3%	2%	2%

Tab. 31. *Mechanické vlastnosti,**Základ směsi: H262S + Uralloy 2020 (3,5 hm.% PU)*

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,94	9,89	0,56	14,3
2	3,94	9,89	0,43	11,1
3	3,95	9,88	0,89	22,9
4	3,92	9,71	0,91	24,0
5	3,96	9,90	0,74	18,8
6	3,95	9,92	0,90	23,0
7	3,95	9,92	0,83	21,3
x_{ar}	3,94	9,87	0,80	20,7
s	0,01	0,07	0,10	3,6
v	0,3%	0,7%	17%	17%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,94	9,89	105	94	2757
2	3,95	9,88	108	107	3043
3	3,92	9,71	108	96	2984
4	3,96	9,90	107	104	2972
5	3,95	9,92	107	96	2969
x_{ar}	3,94	9,86	107	100	2945
s	0,02	0,09	1	6	109
v	0,4%	1%	1%	6%	4%

Tab. 32. *Mechanické vlastnosti,**Základ směsi: H262S + Uralloy 2020 (5 hm.% PU)*

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,96	9,78	0,78	20,3
2	3,97	9,76	0,65	16,7
3	3,96	9,78	0,81	21,0
4	3,97	9,76	0,80	20,8
5	3,93	9,79	0,93	24,2
6	3,95	9,77	0,76	19,8
7	3,94	9,85	0,84	21,7
x_{ar}	3,95	9,78	0,80	20,6
s	0,02	0,03	0,09	2,3
v	0,4%	0,3%	11%	11%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,96	9,78	102	101	2841
2	3,97	9,76	104	98	2865
3	3,93	9,79	104	100	2881
4	3,95	9,77	103	100	2896
5	3,94	9,85	103	103	2900
x_{ar}	3,95	9,79	103	101	2877
s	0,02	0,04	1	2	24
v	0,4%	0,4%	1%	2%	1%

Tab. 33. *Mechanické vlastnosti,*

Základ směsi: H262S + Uralloy 2020 (7 hm.% PU)

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,96	9,78	0,84	22
2	3,97	9,76	0,93	24
3	3,91	9,78	0,74	19
4	3,97	9,74	0,86	22
5	3,93	9,79	0,84	22
6	3,95	9,77	0,93	24
7	3,94	9,85	0,73	19
x_{ar}	3,95	9,78	0,84	22
s	0,02	0,03	0,08	2
v	0,6%	0,4%	10%	10%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,96	9,87	86,7	71,9	2349
2	3,97	9,98	88,2	82,8	2391
3	3,96	9,84	89,1	88,8	2523
4	3,98	9,92	88,8	78,6	2425
5	3,98	9,9	88,7	80,6	2513
x_{ar}	3,97	9,90	88,3	80,5	2440
s	0,01	0,05	0,9	6,2	76
v	0,3%	1%	1%	8%	3%

Tab. 34. *Mechanické vlastnosti,*

Základ směsi: H262S + Uralloy 2020 (9 hm.% PU)

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,96	9,78	0,71	18,2
2	3,97	9,76	0,31	8,1
3	3,96	9,78	0,91	23,5
4	3,97	9,77	0,49	12,6
5	3,93	9,79	0,54	14,0
6	3,95	9,77	0,71	18,3
7	3,94	9,85	0,50	12,9
x_{ar}	3,95	9,79	0,60	15,4
s	0,02	0,03	0,19	5,0
v	0,4%	0,3%	33%	33%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,95	9,93	78,0	76,8	2231
2	3,95	9,84	77,0	76,1	2218
3	3,97	9,96	77,8	76,6	2265
4	3,96	9,89	79,3	75,3	2242
5	3,97	9,90	78,7	74,1	2223
x_{ar}	3,96	9,90	78,1	75,8	2236
s	0,01	0,05	0,9	1,1	19
v	0,3%	0,5%	1%	1%	1%

*Směsi o základech různých typů komerčních pryskyřic**Tab. 35. Mechanické vlastnosti,**Základ směsi: Norpol 720-020*

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,9	9,75	0,32	8,5
2	3,9	9,72	0,37	9,8
3	3,93	9,9	0,40	10,3
4	3,88	9,8	0,47	12,4
5	3,9	9,75	0,44	11,6
6	3,9	9,72	0,44	11,6
7	3,91	9,8	0,39	10,2
x_{ar}	3,90	9,78	0,40	10,6
s	0,01	0,06	0,04	1,0
v	0,4%	0,6%	9%	9%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{FM}	σ_{FB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,93	9,90	115	115	3473
2	3,88	9,80	135	135	3471
3	3,90	9,75	123	123	3485
4	3,90	9,72	117	112	3528
5	3,91	9,80	102	102	3402
x_{ar}	3,90	9,79	118	117	3472
s	0,02	0,07	12	12	45
v	0,5%	1%	10%	11%	1%

*Tab. 36. Mechanické vlastnosti,
Základ směsi: Aropol S560ZX*

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,94	9,88	0,13	3,27
2	3,94	9,80	0,09	2,29
3	3,94	9,88	0,27	7,05
4	3,95	9,85	0,29	7,56
5	3,92	9,93	0,25	6,55
6	3,93	9,90	0,22	5,55
7	3,92	9,93	0,31	8,06
x_{ar}	3,93	9,88	0,27	5,76
s	0,01	0,05	0,04	2,20
v	0,3%	0,5%	14%	38%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,94	9,8	62,7	-	2457
2	3,94	9,88	65,0	65,0	2470
3	3,95	9,85	64,9	64,9	2462
4	3,92	9,93	58,6	-	2487
5	3,93	9,90	60,1	-	2351
x_{ar}	3,94	9,87	62,3	-	2445
s	0,01	0,05	2,8	-	54
v	0,3%	1%	5%	-	2%

*Tab. 37. Mechanické vlastnosti,
Základ směsi: Norpol 540-000*

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,92	9,73	0,28	7,5
2	3,94	9,75	0,48	12,5
3	3,96	9,95	0,63	15,9
4	3,90	9,80	0,44	11,5
5	3,90	9,80	0,54	14,1
6	3,94	9,75	0,26	6,9
7	3,96	9,95	0,54	13,7
x_{ar}	3,93	9,82	0,53	11,7
s	0,03	0,09	0,07	3,4
v	0,6%	1,0%	13%	29%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,92	9,73	121	121	3321
2	3,94	9,75	128	128	3428
3	3,96	9,95	120	120	3247
4	3,91	9,82	121	121	3469
5	3,92	9,81	124	124	3427
x_{ar}	3,93	9,81	123	123	3378
s	0,02	0,09	3	3	92
v	1%	1%	3%	3%	3%

*Tab. 38. Mechanické vlastnosti,
Základ směsi: Norpol 600-060*

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,96	9,96	0,20	4,97
2	3,96	9,96	0,18	4,48
3	3,97	9,95	0,16	3,97
4	3,96	9,96	0,14	3,48
5	3,96	9,96	0,16	3,98
6	3,96	9,96	0,14	3,48
7	3,96	9,96	0,13	3,23
x_{ar}	3,96	9,96	0,16	3,94
s	0,004	0,004	0,02	0,62
v	0,1%	0,04%	16%	16%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,97	9,95	59,1	-	3184
2	3,95	9,92	48,2	-	3062
3	3,94	9,94	39,2	-	3248
4	3,96	9,96	38,9	-	3257
5	3,97	9,95	39,4	-	3234
x_{ar}	3,96	9,94	45,0	-	3197
s	0,01	0,02	8,8	-	80
v	0,3%	0,2%	20%	-	3%

Tab. 39. Mechanické vlastnosti,

Základ směsi: Dion 9100

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,88	9,75	0,66	17,4
2	3,92	9,77	0,39	10,2
3	3,88	9,75	0,62	16,3
4	3,92	9,77	0,54	14,1
5	3,89	9,80	0,36	9,5
6	3,89	9,70	0,66	17,4
7	3,91	9,78	0,28	7,4
x_{ar}	3,90	9,76	0,50	13,2
s	0,02	0,03	0,20	4,1
v	0,5%	0,3%	31%	31%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,88	9,75	110	110	3098
2	3,92	9,77	95	95	3110
3	3,89	9,81	116	116	3180
4	3,89	9,71	120	120	3178
5	3,91	9,78	111	111	3027
x_{ar}	3,90	9,76	110	110	3118
s	0,02	0,04	10	9	63,7
v	0,4%	0,4%	9%	9%	2%

Tab. 40. *Mechanické vlastnosti,**Základ směsi: Dion 9500*

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,93	9,82	108	70	2841
2	3,92	9,88	103	99	2767
3	3,94	9,75	104	101	2880
4	3,92	9,74	106	79	2750
5	3,95	9,81	105	90	2583
x_{ar}	3,93	9,80	105	88	2764
s	0,01	0,06	2	13	114
v	0,3%	1%	2%	15%	4%

Zkouška rázové houževnatosti u směsi o základu Dion 9500 nebyla provedena, protože použité kladivo o energii 1 J nedokázalo vzorky přerazit. Zkouška rázové houževnatosti je především zkouškou srovnávací, proto vzorky této směsi nebyly přeráženy kladivem o větší energii, mohlo by dojít ke zkreslení výsledků.

*Tab. 41. Mechanické vlastnosti,
Základ směsi: Chromovinil V 276*

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,91	9,78	0,45	11,8
2	3,91	9,94	0,37	9,6
3	3,91	9,78	0,22	5,6
4	3,91	9,94	0,43	11,1
5	3,91	9,86	0,29	7,6
6	3,94	9,80	0,44	11,4
7	3,95	9,78	0,43	11,2
x_{ar}	3,92	9,84	0,40	10,5
s	0,02	0,07	0,06	1,6
v	0,4%	0,8%	15%	15%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,91	9,78	96,6	96,6	3373
2	3,91	9,94	94,2	94,2	3177
3	3,91	9,86	107,3	107,3	3324
4	3,94	9,80	114,0	114,0	3219
5	3,95	9,78	78,6	78,6	3220
x_{ar}	3,92	9,83	98,1	98,1	3262
s	0,02	0,07	13,6	13,6	82,2
v	0,5%	1%	14%	14%	3%

Tab. 42. Mechanické vlastnosti,

Základ směsi: Dion 31066

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,96	9,90	0,20	5,00
2	3,96	9,90	0,25	6,50
3	3,95	9,92	0,26	6,76
4	3,95	9,90	0,20	5,02
5	3,93	9,75	0,10	2,56
6	3,96	9,90	0,29	7,50
7	3,93	9,75	0,22	5,63
x_{ar}	3,95	9,86	0,24	6,07
s	0,01	0,08	0,04	1,02
v	0,3%	0,8%	17%	17%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,96	9,90	51,0	-	2315
2	3,95	9,92	47,4	-	2429
3	3,95	9,90	24,2	-	2402
4	3,93	9,75	52,4	-	2378
5	3,96	9,90	46,6	-	2330
x_{ar}	3,95	9,87	49,3	-	2371
s	0,01	0,07	2,8	-	48
v	0,3%	1%	6%	-	2%

*Tab. 43. Mechanické vlastnosti,
Základ směsi Hetron 922*

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	$a_{cU} [kJ.m^{-2}]$
1	3,93	9,86	0,50	12,9
2	3,93	9,79	0,47	12,2
3	3,93	9,86	0,57	14,7
4	3,93	9,79	0,38	9,9
5	3,84	9,94	0,37	9,8
6	3,91	9,79	0,51	13,3
7	3,94	9,82	0,41	10,6
x_{ar}	3,92	9,84	0,46	11,9
s	0,03	0,06	0,07	1,9
v	0,9%	0,6%	16%	16%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,93	9,86	139	133	3174
2	3,93	9,79	139	135	3236
3	3,84	9,94	143	143	3443
4	3,91	9,79	110	110	3364
5	3,94	9,82	139	139	3273
x_{ar}	3,91	9,84	140	132	3298
s	0,04	0,06	2	13	106
v	1%	1%	2%	10%	3%

Tab. 44. Mechanické vlastnosti,

Základ směsi: Modar 826 HT

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,85	9,61	0,14	3,71
2	3,85	9,71	0,22	5,77
3	3,85	9,61	0,23	6,10
4	3,91	9,70	0,16	4,14
5	3,92	9,75	0,15	3,85
6	3,90	9,70	0,10	2,59
7	3,91	9,75	0,08	2,06
x_{ar}	3,88	9,69	0,15	4,03
s	0,03	0,06	0,05	1,49
v	0,8%	0,6%	36%	37%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,85	9,71	66,0	-	2158
2	3,85	9,61	30,4	-	2011
3	3,90	9,70	32,1	-	2340
4	3,9	9,75	66,6	66,6	2121
5	3,90	9,70	78,2	77,9	2252
x_{ar}	3,88	9,69	54,7	-	2177
s	0,03	0,05	21,9	-	126
v	1%	1%	40%	-	6%

*Tab. 45. Mechanické vlastnosti,
Základ směsi: Modar 826 HT + ATH*

Číslo měření	h	b	W	Rázová houževnatost
	[mm]	[mm]	[J]	a_{cU} [kJ.m ⁻²]
1	3,96	9,84	0,18	4,53
2	3,94	9,82	0,13	3,30
3	3,96	9,82	0,20	5,04
4	3,96	9,84	0,09	2,27
5	3,94	9,82	0,10	2,53
6	3,90	9,92	0,27	7,10
7	3,94	9,95	0,12	3,00
x_{ar}	3,94	9,86	0,13	3,45
s	0,02	0,05	0,04	1,11
v	0,5%	0,5%	32%	32%

Číslo měření	h	b	Pevnost v ohybu	Napětí v okamžiku lomu	Modul pružnosti v ohybu
			σ_{fM}	σ_{fB}	E
	[mm]	[mm]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
1	3,96	9,82	67,0	67,0	7033
2	3,96	9,84	63,2	63,2	7013
3	3,94	9,82	75,3	75,3	7176
4	3,90	9,92	65,5	64,7	7237
5	3,94	9,95	66,8	66,8	6881
x_{ar}	3,94	9,87	67,5	67,4	7068
s	0,02	0,06	4,6	4,7	141
v	1%	1%	7%	7%	2%

2.6 Diskuse výsledků

Cílem experimentální části této diplomové práce bylo zjistit mechanické vlastnosti různých typů pryskyřic a aditiv používaných pro výrobu kompozitů s reaktoplastickou matricí. Smrštění reaktoplastických matric při výrobě kompozitů vyvolává technologické problémy a je obvykle nežádoucím jevem. Smrštění ve svém důsledku může mít negativní vliv na kvalitu povrchu výrobku, mechanické vlastnosti a jeho životnost.

Pro eliminaci smrštění při vytvrzování reaktoplastických matric se do směsí přidávají například příměsi LPA (Low Profile Additive), což má ale obvykle za následek zhoršení mechanických vlastností matrice. LPA je nereaktivní část vytvrzovaného systému, zatímco pryskyřice nikoli. Přídavkem LPA se mění mikrostruktura pryskyřice, kdy v průběhu vytvrzování vzniká dvoufázová struktura složená z fáze pryskyřice (např. polyesteru) a fáze bohaté na LPA. V mikrostruktuře pryskyřice tak vznikají volná místa obsazená LPA, která redukují objemové smrštění vytvrzené pryskyřice. Cílem této práce bylo zjistit druhořadý avšak také velmi důležitý vliv těchto příměsí na mechanické vlastnosti matrice. V praxi je totiž obvykle nutné najít optimální kompromis mezi eliminací smrštění a snížením mechanických vlastností.

Pro hodnocení mechanických vlastností bylo připraveno celkem 26 směsí s jednotným iniciačním systémem. Jako základ pro přípravu těchto směsí bylo použito celkem 11 typů komerčních pryskyřic, kterými byly polyesterové, vinylesterové a akrylové pryskyřice a 5 typů komerčních příměsí LPA. Každá směs se připravovala samostatně a ihned po přípravě (dostatečném promíchání a odvzdušnění) byla odlita do dvanáctinásobné ocelové formy. Následně byla směs vytvrzována v horkovzdušné sušárně při teplotě 70°C po dobu 1 hodiny a pak při 120°C další hodinu. Z takto zpracovaných směsí byla připravena zkušební tělesa o rozměrech: délka $l = 80 \pm 2$ mm, šířka $b = 10 \pm 0,2$ mm, tloušťka $h = 4 \pm 0,2$ mm.

Pro hodnocení mechanických vlastností byla použita zkouška v ohybu podle normy ČSN EN ISO 178:1998, u níž byly hodnoceny veličiny pevnost v ohybu σ_{fm} [MPa] a modul pružnosti v ohybu E [MPa]. Zkoušky byly provedeny na stroji ZWICK1456 trojbodovým ohybem, rozpětí podpěr bylo stanoveno 64 mm. Druhou zkouškou byla rázová houževnatost prováděná metodou Charpy podle normy ČSN EN ISO 179:1998, u které byla porovnávána veličina rázová houževnatost a_{cU} [kJ.m⁻²].

Měření rázové houževnatosti bylo provedeno na Charpyho kladivu značky WEB WERKSTOFFPÜFMASCHINEN LEIPZICH s rozpětím podpěr 62 mm a kladivem o energii 1 J. U zkoušky na ohyb bylo použito 5 zkušebních těles z každé směsi a u rázové houževnatosti Charpy 7 těles. Mechanické zkoušky byly prováděny na širší stranu zkušebního tělesa. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulkách č. 20-45.

Vyhodnocené výsledky byly vyneseny do grafů a pro lepší orientaci byly sloupcové grafy barevně odlišeny. Grafy zobrazující pevnost v ohybu byly označeny tmavě modrou barvou, pružnost v ohybu světle modrou a rázová houževnatost zelenou barvou. Šrafou byla označena komerční isoftalová UP pryskyřice H262S, ke které jsou všechny výsledky vztahovány. Procentuální údaje v grafech znamenají koncentraci uvedené látky (aditiva nebo komerční směsi obsahující aditivum) v relativních hmotnostních procentech vztažených na hmotnost komerční pryskyřice H262S.

Diskuse je vzhledem k charakteru směsí rozdělena do tří typových skupin:

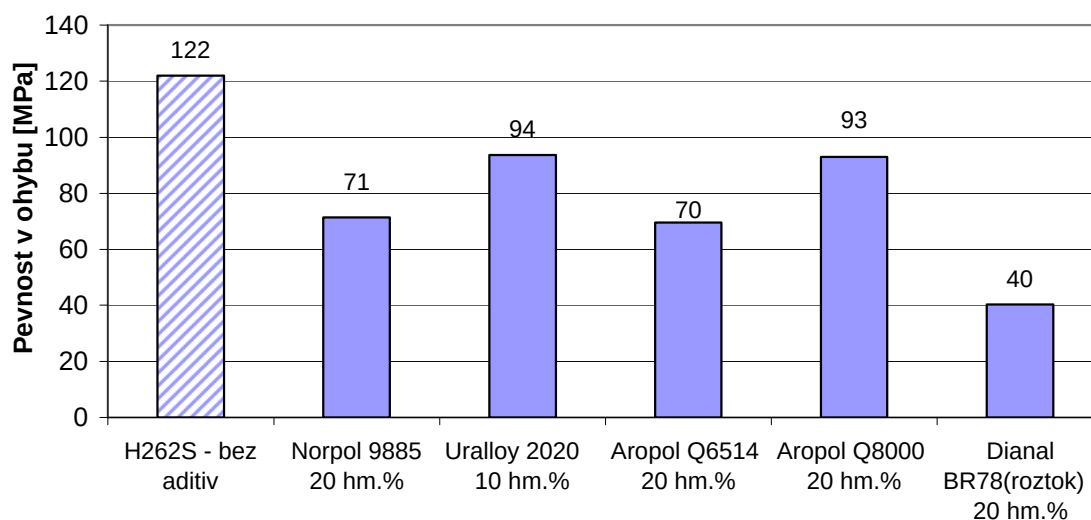
- Směsi, jejichž základem je isoftalová UP pryskyřice H262S a přídavky pěti různých komerčních příměsí LPA
- Směsi, jejichž základem je isoftalová UP pryskyřice H262S a přídavky dvou příměsí LPA s postupně se zvyšující koncentrací LPA
- Směsi, jejichž základem jsou různé typy komerčních pryskyřic

Směsi, jejichž základem je isoftalová UP pryskyřice H262S a přídavky pěti různých komerčních příměsí LPA

Základem směsí hodnocených v této kapitole byla vždy isoftalová UP pryskyřice H262S a jedna z pěti komerčních příměsí LPA. Složkou komerčních příměsí LPA je kromě aktivní látky LPA obvykle také styren, obvykle množství styrenu bývá kolem 50 hm.%. Aditivum Dianal BR78 bylo ve formě prášku, proto aby bylo aditivum dobře rozmícháno, byl připraven roztok přidáním styrenu ve hmotnostním poměru 1:1.

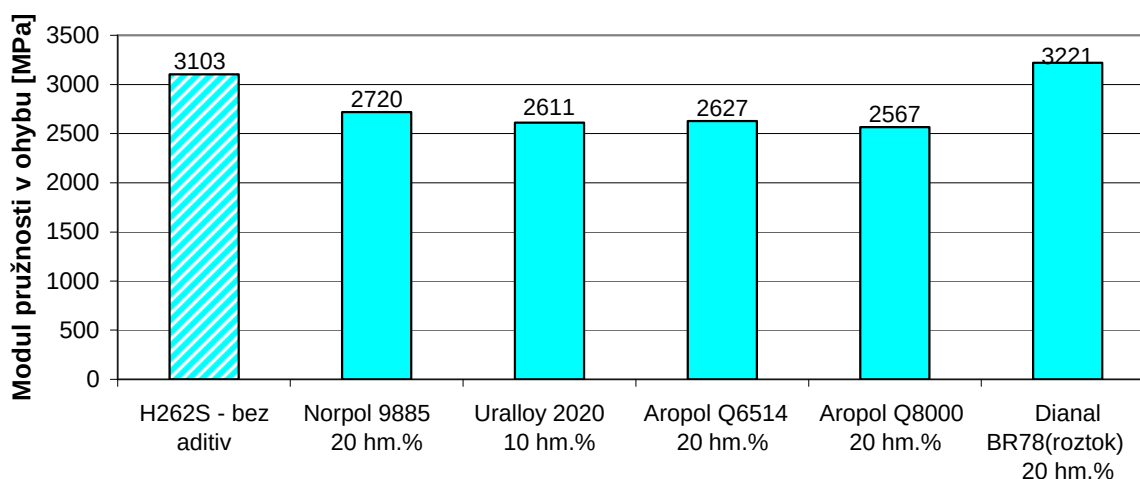
Přidáním komerčních příměsí LPA do základní pryskyřice H262S došlo ke snížení pevnosti v ohybu H262S z hodnoty 122 MPa v rozsahu o 23-67 %. Největší snížení

pevnosti v ohybu bylo zaznamenáno u aditiva Dianal BR78 (roztok), a to snížení vzhledem k základní pryskyřici H262S o 67%.



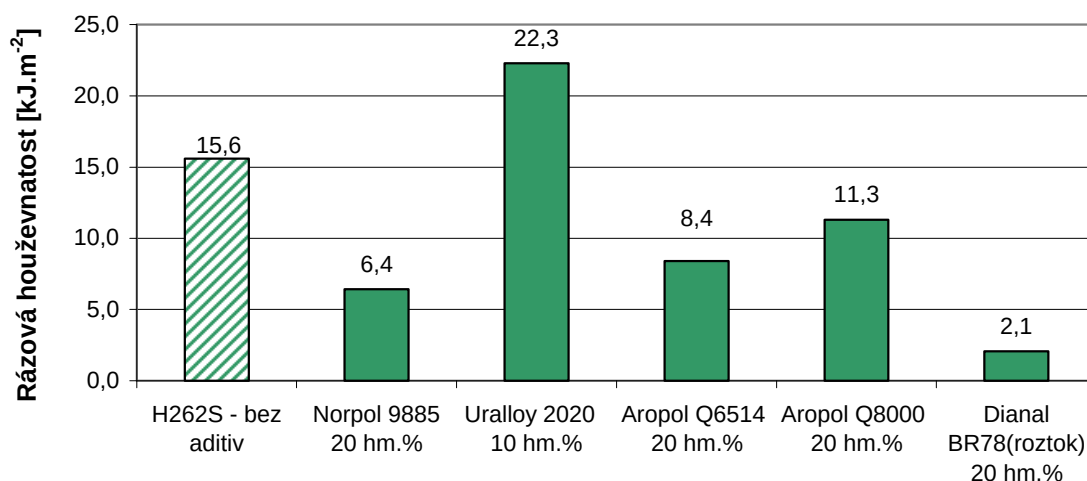
Obr. 22. Vliv aditiv na pevnost v ohybu isoftalové UP pryskyřice H262S

Vliv LPA na modul pružnosti byl nevýznamný. V porovnání s čistou pryskyřicí H262S přidáním Dianal BR78 (roztok) došlo k mírnému zvýšení pevnosti o 3,5 %, u všech ostatních komerčních aditiv k mírnému snížení modulu o 13-17 %.



Obr. 23. Vliv aditiv na modul pružnosti v ohybu isoftalové UP pryskyřice H262S

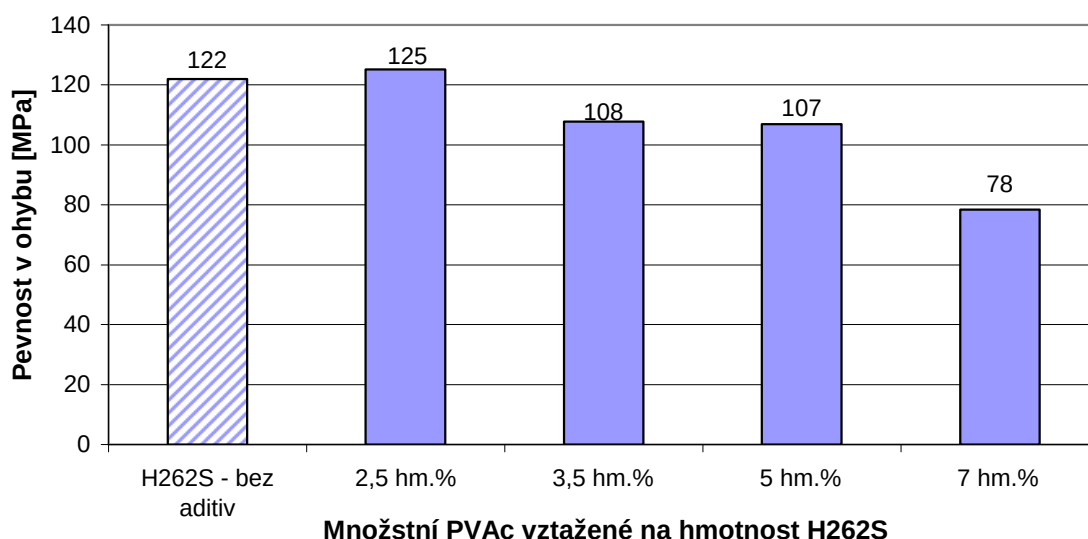
Vliv komerčních LPA na rázovou houževnatost Charpy byl oproti modulu pružnosti zaznamenán výrazně větší. Největší pokles rázové houževnatosti z hodnoty $15,6 \text{ kJ.m}^{-2}$ u pryskyřice H262S byl zaznamenán u Dianal BR78 (roztok), a to o 86 %. U komerčního aditiva Uralloy 2020 (směs 50 hm.% PU ve styrenu) došlo jako u jediného aditiva ke zvýšení rázové houževnatosti, které činilo 43 %.



Obr. 24. Vliv aditiv na rázovou houževnatost isoftalové UP pryskyřice H262S

Směsi, jejichž základem je isoftalová UP pryskyřice H262S a přídavky dvou příměsí LPA s postupně se zvyšující koncentrací LPA

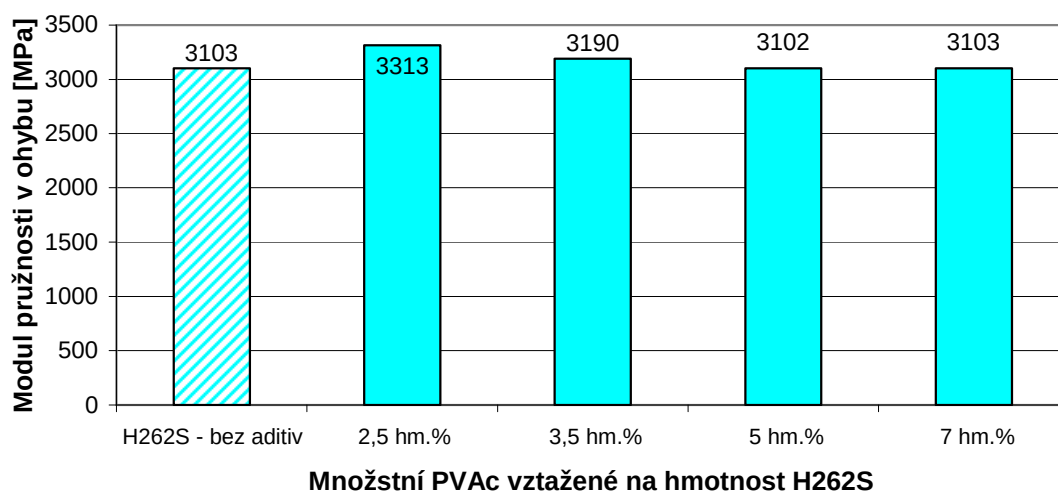
Pro přípravu směsí hodnocených v této kapitole byla použita isoftalová UP pryskyřice a vždy jedno komerční aditivum, a to Norpol 9885 (směs 33 hm.% PVAc ve styrenu) nebo Uralloy 2020 (směs 50 hm.% ve styrenu). Cílem přípravy těchto směsí bylo vyhodnotit vliv pouze aktivních LPA složek těchto komerčních aditiv (PVAc nebo PU) na mechanické vlastnosti UP pryskyřice. Styren má významný vliv na mechanické vlastnosti vytvrzené polyesterové pryskyřice, proto byl styren dodaný do směsi s komerčním aditivem následně odpařen.



Obr. 25. Vliv PVAc (33 hm.% v Norpol 9885) na pevnost v ohybu isoftalové UP pryskyřice H262S

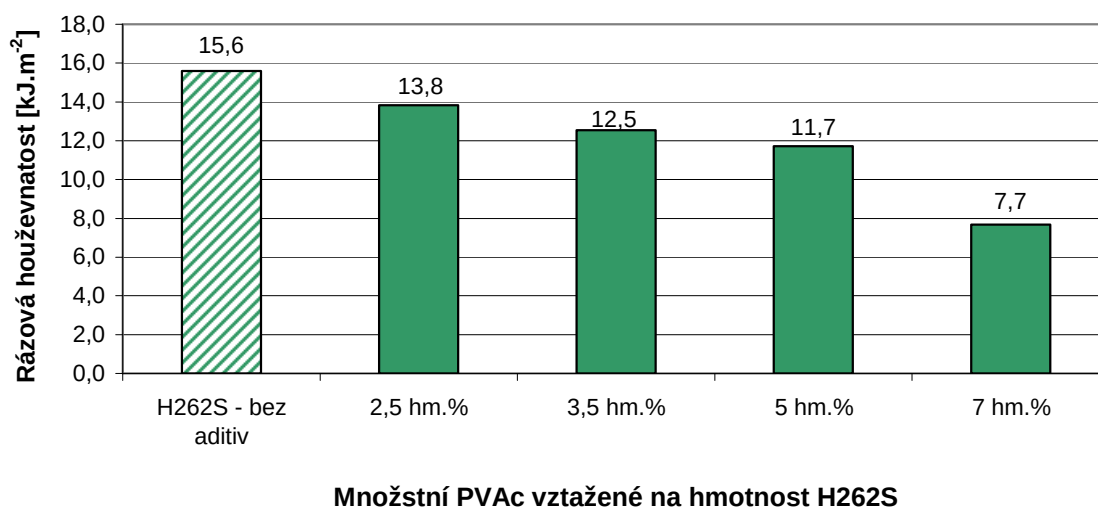
Bylo zjištěno, že pevnost v ohybu s přidavkem PVAc klesá. U čisté pryskyřice H262S byla zaznamenána pevnost 122 MPa a při nejvyšší koncentraci 7 hm.% PVAc byl pokles pevnosti o 36 %.

Modulu pružnosti se s přidavkem PVAc v rozsahu koncentrace 2,5 – 7 hm.% k hmotnosti H262S nezměnil.



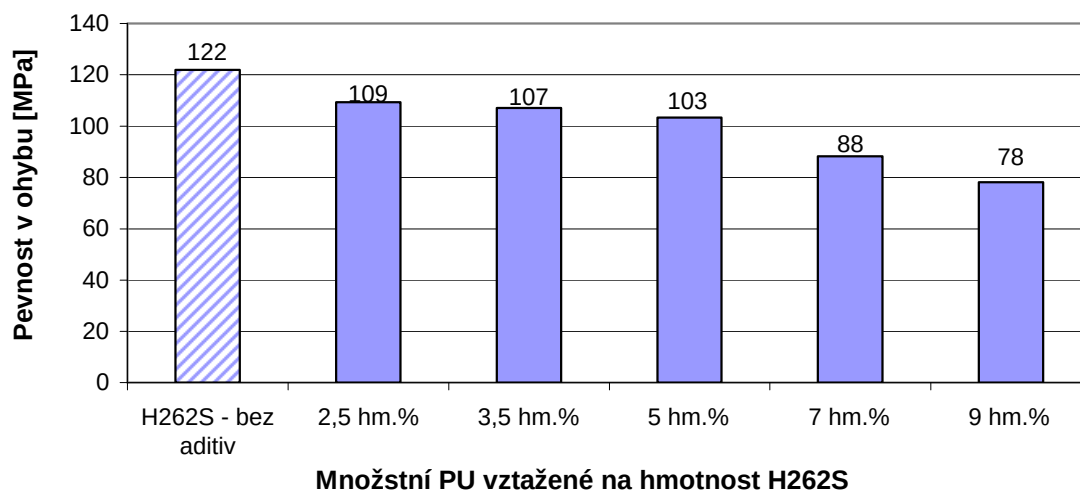
Obr. 26. Vliv PVAc (33 hm.% v Norpol 9885) na modul pružnosti v ohybu isoftalové UP pryskyřice H262S

U rázové houževnatosti lze sledovat obdobný vliv aditiva jako na pevnost v ohybu. Pokles u nejvyšší koncentrace 7 hm.% PVAc byl 51% oproti čisté pryskyřici H262S, u které dosáhla rázová houževnatost hodnoty 15,6 kJ.m⁻².



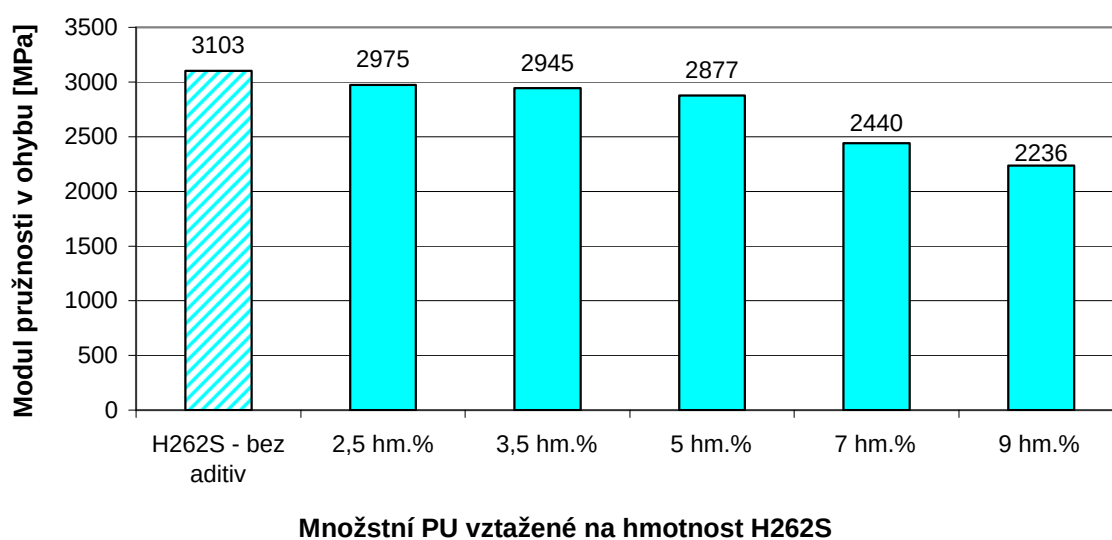
Obr. 27. Vliv PVAc (33 hm.% v Norpol 9885) na rázovou houževnatost isoftalové UP pryskyřice H262S

S přidavkem PU do pryskyřice H262S se pevnost v ohybu téměř lineárně snižuje, podobně jako u přidavku PVAc. K největšímu snížení o 36% došlo u koncentrace 9 hm.%. U čisté isoftalové UP pryskyřice H262S byla naměřena pevnost 122 MPa.



Obr. 28. Vliv PU (50 hm.% v Uralloy 2020) na pevnost v ohybu isoftalové UP pryskyřice H262S

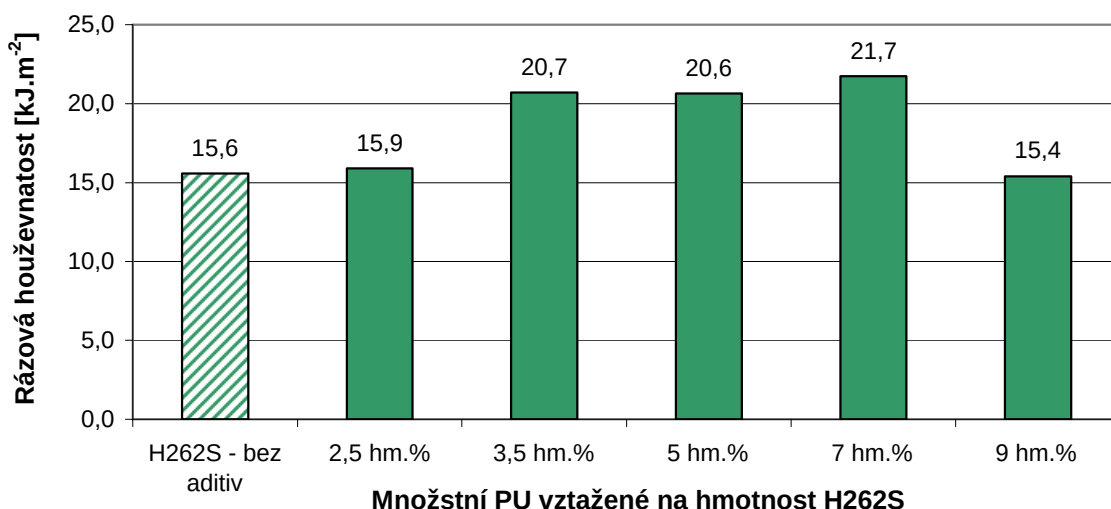
Vliv PU na modul pružnosti v ohybu je větší než u PVAc, avšak také nijak významný. Se zvětšující koncentrací PU se modul téměř lineárně snižoval. Při koncentraci 9 hm.% PU v pryskyřici H262S došlo oproti modulu u čisté H262S ke snížení o 28 %.



Obr. 29. Vliv PU (50 hm.% v Uralloy 2020) na modul pružnosti v ohybu isoftalové UP pryskyřice H262S

Přídavek aditiva PU o koncentracích v rozsahu přibližně 3,5-7 hm.% PU zvyšovalo rázovou houževnatost, kdy v tomto rozmezí došlo ke zvýšení rázové houževnatosti z hodnoty $15,6 \text{ kJ.m}^{-2}$ u čisté H262S až o 40 %.

Tyto změny rázové houževnatosti mohou být vysvětleny vznikem dvoufázového bikontinuálního systému PU a isoftalové UP pryskyřice, který zvyšuje rázovou houževnatost isoftalové UP pryskyřice. Při nárůstu koncentrace PU na 9 % je již obsah PU větší než nezbytně nutný pro vznik bikontinuální struktury a přesto, že morfologie vypadá podobně jako při koncentracích 3,5-7 %, množství PU mezi částicemi UP je již příliš velké. Důsledkem toho je zvýšení jejich vzájemné vzdálenosti a snížení rázové houževnatosti, neboť termoplastický PU má horší kohezní vlastnosti než samotná UP pryskyřice.

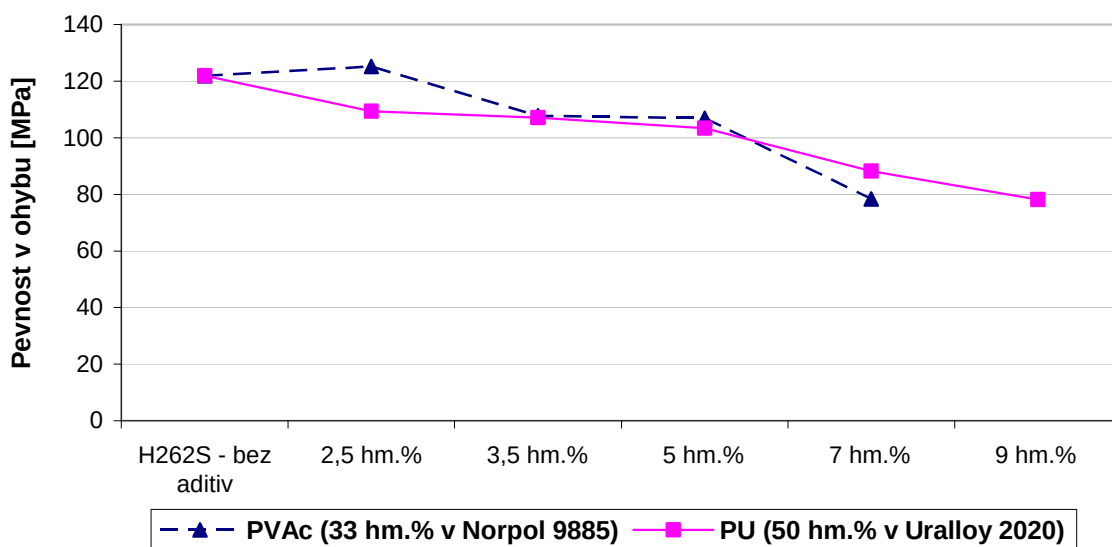


Obr. 30. Vliv PU (50 hm.% v Uralloy 2020) na rázovou houževnatost isoftalové UP pryskyřice H262S

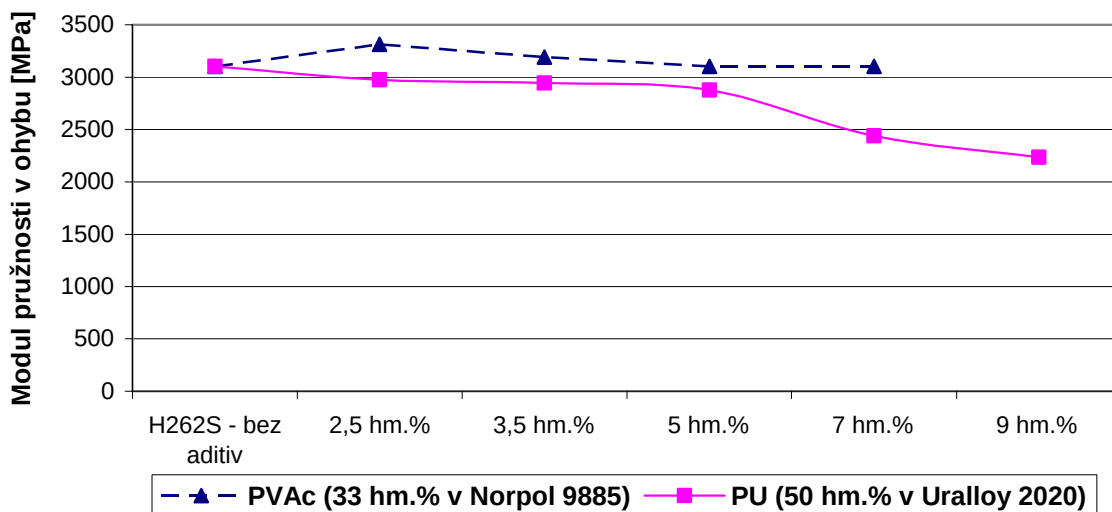
Srovnání vlivu koncentrace aditiv PVAc a PU na pryskyřici H262S

V následujících třech grafech je možné sledovat srovnání vlivu aditiv PVAc a PU na mechanické vlastnosti H262S pro různé koncentrace aditiva k hmotnosti H262S.

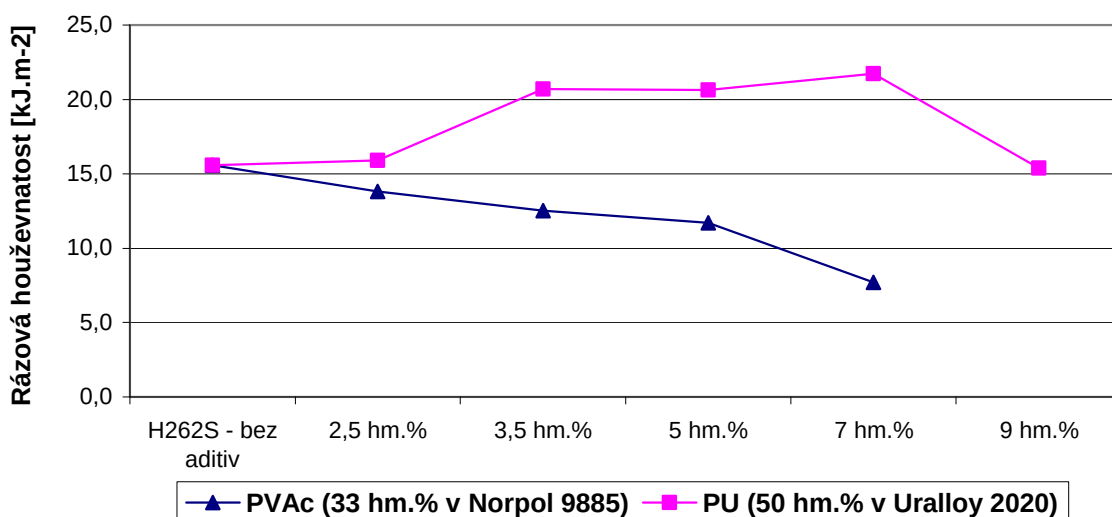
Na pevnost a pružnost v ohybu pryskyřice měly aditiva PVAc i PU při nízkých koncentracích aditiva téměř srovnatelný vliv. U rázové houževnatosti byly rozdíly významnější. Největší rozdíl rázové houževnatosti modifikované pryskyřice H262S lze sledovat u přídávku 7 hm.% aditiv PVAc a PU, kde rázová houževnatost s aditivem PU dosáhla hodnoty $21,7 \text{ kJ.m}^{-2}$ a s aditivem PVAc hodnoty $11,7 \text{ kJ.m}^{-2}$.



Obr. 31. Srovnání vlivu PVAc a PU na pevnost v ohybu pryskyřice H262S



Obr. 32. Srovnání vlivu PVAc a PU na modul pružnosti v ohybu pryskyřice H262S



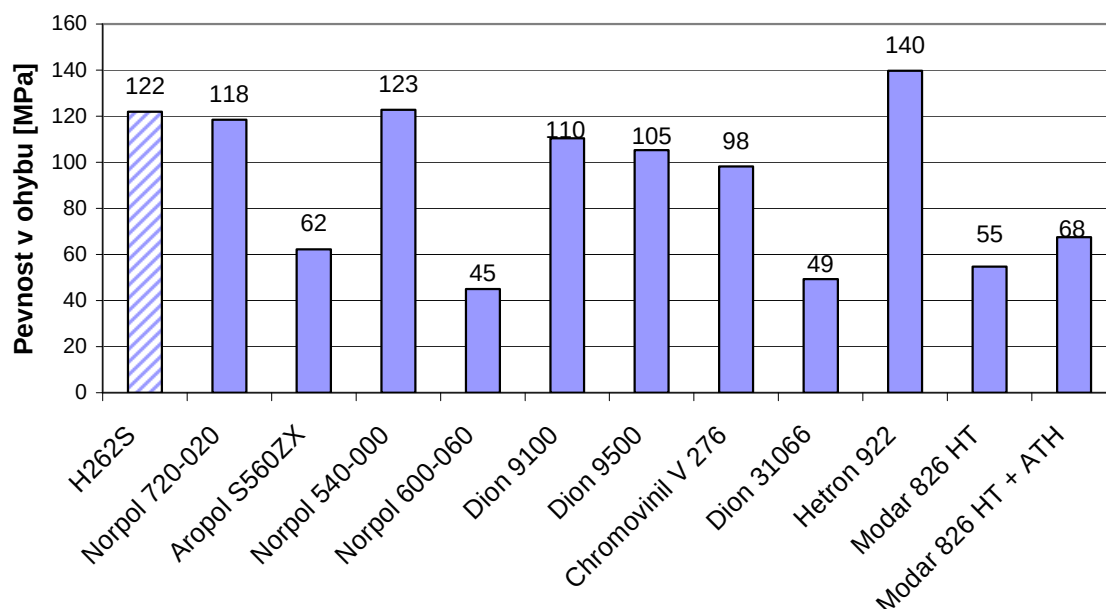
Obr. 33. Srovnání vlivu PVAc a PU na rázovou houževnatost pryskyřice H262S

Směsi, jejichž základem jsou různé typy komerčních pryskyřic

V této kapitole jsou hodnoceny mechanické vlastnosti směsí vyrobených z celkem 11 typů komerčních pryskyřic, konkrétně polyesterových, vinylesterových a akrylových.

Součástí některých směsí komerčních pryskyřic (údaj výrobce) již bylo aditivum pro snížení smrštění jako u Aropol S560 ZX, Norpol 600-060, Norpol Dion 31066 a Modar 826 HT. Jak lze sledovat v grafech, tento fakt koresponduje s nižšími hodnotami mechanických vlastností těchto pryskyřic např. oproti čisté komerční UP pryskyřici H262S.

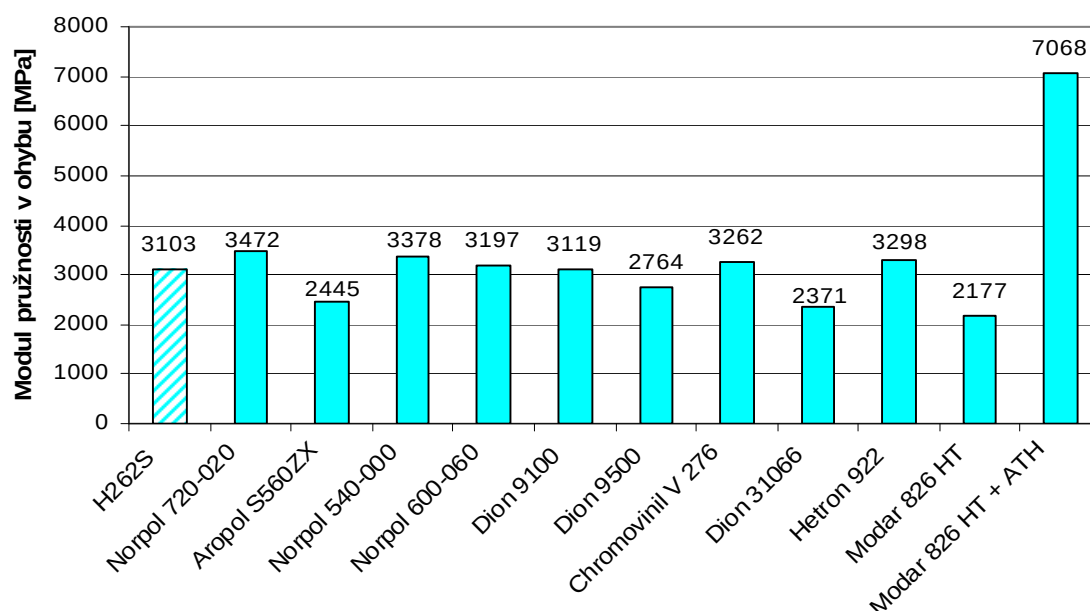
Pevnost v ohybu čisté pryskyřice H262S byla 122 MPa a v porovnání s nemodifikovanými komerčními pryskyřicemi nebyly rozdíly nijak významné a obecně byly hodnoty nižší. K jedinému zvýšení pevnosti oproti H262S došlo u Hetron 922 (epoxyvinylesterová pryskyřice), kde byla pevnost v ohybu vyšší o 15 %. Nejnižší hodnota pevnosti v porovnání s pryskyřicí H262S, a to o 20 %, byla u Chromovinil V 276 (vinylesterové pryskyřice na bázi dianu). Přibližně o 50 % nižší hodnoty pevnosti v porovnání s H262S pak vykazovaly komerční pryskyřice, do kterých byla výrobcem přidána aditiva.



Obr. 34. Srovnání pevnosti v ohybu různých typů komerčních pryskyřic

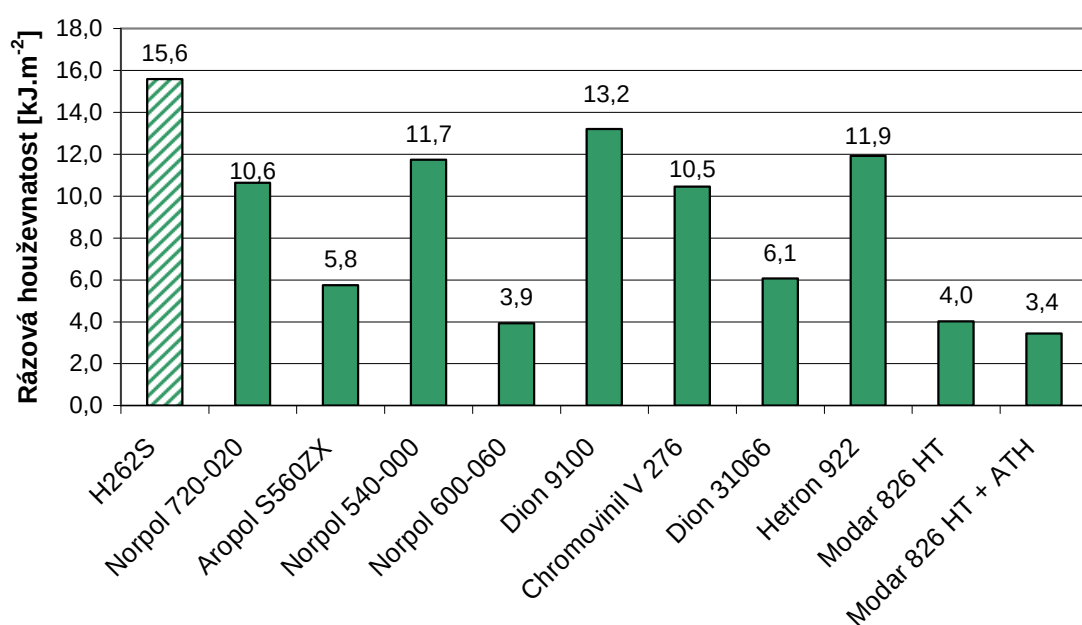
Rozdíly modulu pružnosti v ohybu u jednotlivých směsí nejsou nijak významné, až na jeden případ, kdy u směsi akrylové pryskyřice Modar 826 HT s přídavkem ATH (aluminum-trihydrát) se modul v porovnání s ostatními pryskyřicemi zvýšil na více než dvojnásobek.

ATH slouží jako retardér hoření, který byl ve formě prášku přidán do směsi v hmotnostním poměru 1:1 k Modar 826 HT. Tento materiál je v podstatě plnivo, které se vyznačuje velkým povrchem podobně jako například ztužující plniva pro gumárenský průmysl, což může vysvětlovat efekt výrazného zvýšení modulu pružnosti v ohybu.



Obr. 35. Srovnání modulu pružnosti v ohybu různých typů komerčních prykyřic

Nejvyšší hodnotu rázové houževnatosti $15,6 \text{ kJ.m}^{-2}$ vykazala prykyřice H262S, největší pokles o 60-75% od této hodnoty vykazaly komerční prykyřice s aditivou.



Obr. 36. Srovnání rázové houževnatosti různých typů komerčních prykyřic

ZÁVĚR

Byla vypracována teoretická část, která se zabývá nejčastěji používanými materiály pro výrobu kompozitních materiálů technologií pultruzního tažení profilů (pultruzí). Hlavní pozornost byla věnována materiálům používaných pro výrobu reaktoplastických matric a aditivům ovlivňující smršťení matric v průběhu vytvrzování.

Hlavním cílem experimentální části bylo zjistit mechanické vlastnosti různých typů pryskyřic a zjistit vliv aditiv na mechanické vlastnosti isoftalové UP pryskyřice. Bylo připraveno celkem 26 směsí, přičemž z každé směsi bylo v laboratorních podmínkách připraveno 12 zkušebních těles.

Část zkušebních těles byla použita pro měření ohybových vlastností, kde byly hodnoceny veličiny pevnost v ohybu σ_{fm} [MPa] a modul pružnosti v ohybu E [MPa]. U druhé části zkušebních těles byla provedena zkouška rázové houževnatosti metodou Charpy, u které byla porovnávána veličina rázová houževnatost a_{CU} [kJ.m⁻²].

Ze získaných výsledků lze vyčíst změny mechanických vlastností vytvrzených zkušebních směsí, které lze rozdělit do těchto typových skupin:

- Směsi, jejichž základem je isoftalová UP pryskyřice H262S a přídavky pěti různých komerčních příměsí LPA
- Směsi, jejichž základem je isoftalová UP pryskyřice H262S a přídavky dvou příměsí LPA s postupně se zvyšující koncentrací LPA vůči H262S
- Směsi, jejichž základem jsou různé typy komerčních pryskyřic

Výsledky mechanických měření slouží k optimálnímu výběru směsi matrice kompozitu, neboť měřené směsi s aditivou se používají pro snížení smršťení reaktoplastických matric, ale zároveň obvykle snižují mechanické vlastnosti. Cílem této práce bylo tedy zjistit druhořadý avšak také velmi důležitý vliv těchto příměsí na mechanické vlastnosti matrice.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Hancox, N. L.: *Fibre Composite Hybrid Materials*, Appl. Sci., London 1981.
- [2] Lidařík, M a j.: *Epoxidové pryskyřice*, SNTL, Praha 1983.
- [3] Jančář, J.: *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*, VUT Brno, Fakulta chemická, 2003
- [4] Tomanová, S.: *Vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic*, Diplomová práce, VUT Brno, FT, Zlín 2000.
- [5] Bareš, R.A.: *Kompozitní materiály*, SNTL, Praha 1988.
- [6] Rothschein, K.: *Plasty a kaučuk*, 25, s. 172, 1988.
- [7] Kroshwitz, J. I.: *Polymers: An Encyclopedia Sourcebook of Engineering Properties*, J. Willey & Sons, New York 1989.
- [8] Pokluda, I.: *Plasty a kaučuk*, 25, s.6, 1988.
- [9] Richterová, V.: *Nomex progresivní kompozit*, *Plasty a kaučuk*, 24, s. 242, 1987.
- [10] Pavlica, R.: *Vytvrzování polymerní matrice kompozitů*, Disertační práce, UTB, FT, Zlín 2003.
- [11] Parkyn, B., Lamb, F., Clifton, B. V.: *Polyesters, Volume 2, Unsaturated polyesters and polyesters plasticisers*, The Plastics Institute, London 1967.
- [12] Pritchard, G.: *Plastic Aditives: An A – Z Reference*, Chapman & Hall, London 1998.
- [13] Hala, M.: *Vliv koncentrace organických peroxidů na rychlost vytvrzování polymerní matrice*, Diplomová práce, VUT Brno, FT, Zlín 1999.
- [14] Mleziva, J. a kol.: *Polyestery, jejich výroba a zpracování*, SNTL, Praha 1978.
- [15] Martin, J. L.: *Polymer*, 40, s. 3451, 1999.
- [16] Navrátil, M., Hyršl, J.: *11. Reinforced Plastics*, Dům techniky Plzeň, Plzeň 2001.
- [17] Rybníkář, F.: *Makromolekulární chemie I*, VUT Brno, FT, Zlín 2000.
- [18] Han, D. CH., Lee, D. S.: *Polym Eng Sci*, 26, s. 393-404, 1986.
- [19] Kovář, M.: *Smrštění matrice kompozitu*, Diplomová práce, UTB, FT, Zlín 2001.

- [20] Salla, J. M., Ramis, X.: Polym Eng Sci, 36, s. 835, 1996.
- [21] Orlt, J.: *Vinylestery - pryskyřice pro mnohostranné použití*, Sborník přednášek, 1. Mezinárodní konference Plasty - konstrukční materiály, s. 53, Praha 1997.
- [22] Havlíček, V., Osten, M., Šňupárek, J.: *Přehled plastických hmot*, SNTL, Praha 1960.
- [23] Starr, T.F.: *Pultrusion for Engineers*, Woodhead Publishing Limited, Abington 2000.
- [24] Dohnalová, L.: *Mechanické vlastnosti modifikovaných nenasycených polyesterů*, Diplomová práce, UTB, FT, Zlín 2003.
- [25] Lee, B. L., Riew, B. L., Siebert, A. R.: American Chemical Society, s. 686, Washington 1993.
- [26] Richardson, M. O. W.: *Polymer Engineering Composites*, Applied Science Publishers Ltd, London 1977.
- [27] Sun, B., Yu, T. L.: Macromol Chem Physic, 197, s. 275, 1996.
- [28] Huang, Y. J., Liang, C. M.: Polymer, 37, s. 401, 1996.
- [29] Li, W., Lee, L. J.: Polymer, 41, p. 685, 2000.
- [30] Lee, L. J., Li, W.: Polymer, 39, p. 5677, 1998.
- [31] Huang, Y. J., Jiang, W. C.: Polymer, 39, p. 631, 1998.
- [32] Weatherhead, R. G.: *FRP Technology: Fibre Reinforced Resin Systems*, Applied Science Publishers Ltd, London 1980.
- [33] Seymour, R. B.: *K výrobě vláken*, Plasty a kaučuk, 28, s. 186, 1991.
- [34] Harris, B.: *Development in GRP Technology 1*, Applied Science Publishers, London 1983.
- [35] ČSN EN ISO 179:1998: *Plasty – Stanovení rázová houževnatosti metodou Charpy*, ČNI, Praha 1998.
- [36] ČSN EN ISO 178:1998: *Plasty – Stanovení ohybových vlastností*, ČNI, Praha 1998.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

E	Modul pružnosti v ohybu [MPa]
σ_{fM}	Pevnost v ohybu [MPa]
σ_{fB}	Napětí v ohybu v okamžiku lomu - [MPa]
W	Rázová energie, spotřebovaná při přeražení zkušebního tělesa bez vrubu [J]
a_{cU}	Rázová houževnatost Charpy [$\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$]
h	Tloušťka zkušebního tělesa [mm]
b	Šířka zkušebního tělesa [mm]
x_{ar}	Aritmetický průměr
s	Směrodatná odchylka aritmetického průměru
v	Variační koeficient
LPA	Low Profile Additive, látka sloužící pro snížení smrštění pryskyřice
PVAc	Polyvinylacetát
PU	Polyuretan
PMMA	Polymethylmetakrylát
UP	Unsaturated Polyester - Polyesterová pryskyřice
VE	Vinylesterová pryskyřice
EP	Epoxidová pryskyřice
ATH	Aluminium-trihydrát – retardér hoření
PS	Polystyren
MMA	Monomer metylmetakrylát
HBO 50	MEKP - metyletylketon peroxid
Perkadox 16	BTBCPK - bis(4-tercbutylcyklohexyl) peroxidikarbonát
PAT 667	Nezneutralizovaný alkohol fosfát - separátor

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Řetězec nenasyčeného polyesteru [12]	16
Obr. 2. Izomerizace kyseliny maleinové na kyselinu fumarovou	17
Obr. 3. Ftalanhhydrin	18
Obr. 4. Kyselina isoftalová	18
Obr. 5. Kyselina tereftalová	19
Obr. 6. 1,2 – propylenglykol	19
Obr. 7. Etylenglykol	20
Obr. 8. Způsob síťování styrenem	22
Obr. 9. Dian nebo-li (2,2-bis (4-hydroxyfenyl)propan)	25
Obr. 10. Epichlorhydrin	25
Obr. 11. Kyselina akrylová	26
Obr. 12. Příklad vinylesterového řetězce	26
Obr. 13 Oxiranová (a) a glycidyllová skupina (b).....	28
Obr. 14. Příklad epoxidového řetězce.....	28
Obr. 15. Náčrt pultruzní linky s otevřenou lázní	38
Obr. 16. Schéma míchací aparatury	49
Obr. 17. Náčrt zkušebního tělesa, rozměry jsou v milimetrech	49
Obr. 18. Zkouška rázové houževnatosti metodou Charpy	58
Obr. 19. Zkouška rázové houževnatosti metodou Izod.....	59
Obr. 20. Poloha kyvadla v okamžiku rázu, ráz na širší stranu	60
Obr. 21. Příklad průběhu ohybové zkoušky vyhodnoceného programem Test Xpert	62
Obr. 22. Vliv aditiv na pevnost v ohybu isoftalové UP pryskyřice H262S	92
Obr. 23. Vliv aditiv na modul pružnosti v ohybu isoftalové UP pryskyřice H262S.....	92
Obr. 24. Vliv aditiv na rázovou houževnatost isoftalové UP pryskyřice H262S.....	93
Obr. 25. Vliv PVAc (33 hm.% v Norpol 9885) na pevnost v ohybu isoftalové UP pryskyřice H262S	93
Obr. 26. Vliv PVAc (33 hm.% v Norpol 9885) na modul pružnosti v ohybu isoftalové UP pryskyřice H262S	94
Obr. 27. Vliv PVAc (33 hm.% v Norpol 9885) na rázovou houževnatost isoftalové UP pryskyřice H262S	94

Obr. 28. Vliv PU (50 hm.% v Uralloy 2020) na pevnost v ohybu isoftalové UP pryskyřice H262S	95
Obr. 29. Vliv PU (50 hm.% v Uralloy 2020) na modul pružnosti v ohybu isoftalové UP pryskyřice H262S	95
Obr. 30. Vliv PU (50 hm.% v Uralloy 2020) na rázovou houževnatost isoftalové UP pryskyřice H262S	96
Obr. 31. Srovnání vlivu PVAc a PU na pevnost v ohybu pryskyřice H262S	97
Obr. 32. Srovnání vlivu PVAc a PU na modul pružnosti v ohybu pryskyřice H262S	97
Obr. 33. Srovnání vlivu PVAc a PU na rázovou houževnatost pryskyřice H262S	97
Obr. 34. Srovnání pevnosti v ohybu různých typů komerčních pryskyřic	98
Obr. 35. Srovnání modulu pružnosti v ohybu různých typů komerčních pryskyřic	99
Obr. 36. Srovnání rázové houževnatosti různých typů komerčních pryskyřic	99

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Navážka – Základ směsi: H262S	51
Tab. 2. Navážka – Základ směsi: H262S + Norpol 9885	51
Tab. 3. Navážka – Základ směsi: H262S + Uralloy2020.....	51
Tab. 4. Navážka – Základ směsi: H262S + Aropol Q6514.....	52
Tab. 5. Navážka – Základ směsi: H262S + Aropol Q8000.....	52
Tab. 6. Navážka – Základ směsi: H262S + Dianal BR78 (roztok)*	52
Tab. 7. Navážka – Základ směsi: H262S + PVAc, směsi o různých koncentracích aditiva PVAc	53
Tab. 8. Navážka – Základ směsi: H262S + PU, směsi o různých koncentracích aditiva PU	53
Tab. 9. Navážka – Základ směsi: Norpol 720-020	54
Tab. 10. Navážka – Základ směsi: Aropol S560 ZX	54
Tab. 11. Navážka – Základ směsi: Norpol 540-000	54
Tab. 12. Navážka – Základ směsi: Norpol 600-060	55
Tab. 13. Navážka – Základ směsi: Dion 9100	55
Tab. 14. Navážka – Základ směsi: Dion 9500	55
Tab. 15. Navážka – Základ směsi: Chromovinil V 276.....	56
Tab. 16. Navážka – Základ směsi: Dion 31066	56
Tab. 17. Navážka – Základ směsi: Hetron 922	56
Tab. 18. Navážka – Základ směsi: Modar 826 HT	57
Tab. 19. Navážka – Základ směsi: Modar 826 HT + ATH.....	57
Tab. 20. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: H262S	64
Tab. 21. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: H262S + Norpol 9885	65
Tab. 22. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: H262S + Uralloy 2020.....	66
Tab. 23. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: H262S + Aropol Q6414.....	67
Tab. 24. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: H262S + Aropol Q8000.....	68
Tab. 25. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: H262S + Dianal BR78 (roztok).....	69
Tab. 26. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: H262S + Norpol 9885 (2,5 hm.% PVAc).....	70
Tab. 27. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: H262S + Norpol 9885 (3,5 hm.% PVAc).....	71

Tab. 28. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: H262S + Norpol 9885 (5 hm.% PVAc).....	72
Tab. 29. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: H262S + Norpol 9885 (7 hm.% PVAc).....	73
Tab. 30. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: H262S + Uralloy 2020 (2,5 hm.% PU).....	74
Tab. 31. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: H262S + Uralloy 2020 (3,5 hm.% PU).....	75
Tab. 32. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: H262S + Uralloy 2020 (5 hm.% PU)	76
Tab. 33. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: H262S + Uralloy 2020 (7 hm.% PU).....	77
Tab. 34. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: H262S + Uralloy 2020 (9 hm.% PU).....	78
Tab. 35. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: Norpol 720-020	79
Tab. 36. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: Aropol S560ZX	80
Tab. 37. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: Norpol 540-000	81
Tab. 38. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: Norpol 600-060	82
Tab. 39. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: Dion 9100	83
Tab. 40. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: Dion 9500	84
Tab. 41. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: Chromovinil V 276.....	85
Tab. 42. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: Dion 31066	86
Tab. 43. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: Hetron 922	87
Tab. 44. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: Modar 826 HT	88
Tab. 45. Mechanické vlastnosti , Základ směsi: Modar 826 HT + ATH.....	89