

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

OPTIMALIZACE PARAMETRŮ PULTRUZE KOMPOZITŮ NA BÁZI  
EPOXIDOVÝCH MATRIC

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

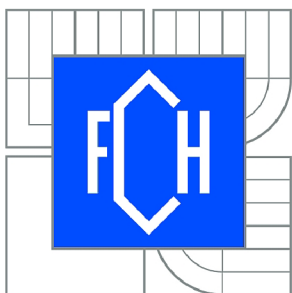
JAN OSTREZI

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# OPTIMALIZACE PARAMETRŮ PULTRUZE KOMPOZITŮ NA BÁZI EPOXIDOVÝCH MATRIC

PULTRUSION PROCESS OPTIMIZING OF COMPOSITES BASED ON EPOXY MATRIX

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JAN OSTREZI

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. RADEK PŘIKRYL, Ph.D.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	<b>FCH-BAK0850/2014</b>	Akademický rok: <b>2014/2015</b>
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	<b>Jan Ostrezi</b>	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	<b>Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.</b>	
Konzultanti:		

### Název bakalářské práce:

Optimalizace parametrů pultruze kompozitů na bázi epoxidových matric

### Zadání bakalářské práce:

Pultruze sklovláknových kompozitů na bázi speciálních jednokomponentních epoxidových matric, optimalizace podmínek pultruze s ohledem na nastavenou kinetiku vytvrzování a objemový zlomek anorganické výztuže.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2015

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

-----  
Jan Ostrezi  
Student(ka)

-----  
Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce se zabývá momentálním progresem v tématu kompozitních materiálů s výztuží ve formě dlouhých vláken a polymerních matric. Dále se zabývá výrobními metodami kompozitních materiálů, zejména pultruzí. Experimentální část spočívá v optimalizaci nastavení pultruzní linky při přípravě kompozitních profilů za použití epoxidových pryskyřic jako matrice. Vyrobené profily byly podrobeny testu DMA kvůli stanovení teploty skelného přechodu.

## **ABSTRACT**

The theoretical part of this bachelor thesis deals with current progress in the field of long fibre reinforced composites with matrix based on epoxy resins. It also deals with production methods of composite materials, especially pultrusion. The practical part is based on pultrusion process optimizing of composites profiles based on epoxy matrix. Profiles were examined by DMA test to set the glass transition temperature.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Kompozity, pultruze, optimalizace, epoxidová pryskyřice, skelné vlákno, DSC, DMA

## **KEYWORDS**

Composites, pultrusion, optimizing process, epoxy resin, glass fiber, DSC, DMA

OSTREZI, J. *Optimalizace parametrů pultruze kompozitu na bázi epoxidových matric*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 47 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

## PODĚKOVÁNÍ

*Chtěl bych poděkovat hlavně svému vedoucímu bakalářské práce panu Mgr. Radku Přikrylovi, Ph.D. a také Ing. Přemyslu Menčíkovi za ochotu, odbornou pomoc a za celkový čas, který se mnou museli vytrpět. Také bych chtěl poděkovat své rodině za zázemí a podporu během studia. Nakonec bych rád poděkoval hudebním skupinám Backstreet Boys, NSYNC a Spice Girls, které mě provázely dlouhými nocemi strávenými nad touto bakalářskou prací.*

*Díky za podporu, díky všem!*

# OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Kompozitní materiály	8
2.2	Typy kompozitních materiálů	8
2.3	Polymerní matrice	8
2.3.1	Epoxidové pryskyřice (EP)	9
2.3.2	Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP)	10
2.3.3	Vinylesterové pryskyřice (VE)	11
2.3.4	Fenolické pryskyřice (PR)	12
2.4	Geometrické typy výztuže kompozitních materiálů	13
2.5	Vláknem vyztužené kompozitní materiály	14
2.5.1	Skleněné vlákno	14
2.5.2	Uhlíkové vlákno	15
2.5.3	Aramidové vlákno	16
2.5.4	Přírodní vlákna	16
2.6	Mezifáze	17
2.6.1	Vazebná činidla (Coupling agenty)	18
2.7	Výrobní technologie výroby kompozitních materiálů	19
2.7.1	Ruční kladení	19
2.7.2	Lisování se vstřikem matrice (RTM)	20
2.7.3	Lisování ve formě	21
2.7.4	Navíjení	21
2.7.5	Pultruze	22
2.8	Testování vlastností kompozitních materiálů	27
2.8.1	Pevnost v tahu	28
2.8.2	Pevnost v ohybu	28
2.8.3	Interlaminární smyková pevnost	28
2.8.4	Pevnost v tlaku	28
2.8.5	Rázová houževnatost	29
2.8.6	Retenční schopnost	29
2.8.7	Modul pružnosti	29
2.8.8	Absorpce vody	29
2.8.9	Termická analýza - diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)	29
2.8.10	Dynamická mechanická analýza (DMA)	30
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32

3.1	Metody a zařízení	32
3.1.1	Laboratorní pultruzní linka	32
3.1.2	DMA testy profilů z namíchaných matric PUL 9, PUL 11 a PUL 12	33
3.1.3	DSC testy namíchaných matric PUL 9, PUL 11 a PUL 12	34
3.2	Materiály	34
3.2.1	Skleněná vlákna	34
3.2.2	Matrice	34
3.2.3	Plnivo	34
3.3	Optimalizace receptury matrice	34
4	VÝSLEDKY	38
4.1	Záznamy jednotlivých experimentů	38
4.1.1	PUL 9	38
4.1.2	PUL 10	38
4.1.3	PUL 11	38
4.1.4	PUL 12	39
4.2	DSC testy namíchaných matric	40
4.3	Diskuse výsledků - optimalizace nastavení pultruzní linky	40
4.4	Výsledky DMA testů z namíchaných matric PUL 9, PUL 11 a PUL 12	41
4.5	Diskuse výsledků - srovnání DSC a DMA výsledků	42
5	ZÁVĚR	44
6	POUŽITÁ LITERATURA	45
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	47

# 1 ÚVOD

Doba jde dál a kompozitní materiály jsou naše budoucnost. Možnost nastavení vlastností produktu na míru je činí vhodnými pro každou aplikaci. Na výrobu kompozitních materiálů existuje již mnoho technologií, ale každá má své výhody a nevýhody.

Kompozitní materiály vyrobeny pultruzní technologií, díky své orientované výztuži, dosahují takových pevností a odolností, že se již dají používat jako konstrukční materiál. Největší výhodou kompozitních materiálů je jejich měrná hmotnost, proto je jejich uplatnění veliké zejména v odvětvích s důrazem na hmotnost výrobku. K těmto odvětvím patří například automobilový, letecký, lodní průmysl, ale také sportovní a vojenské vybavení.

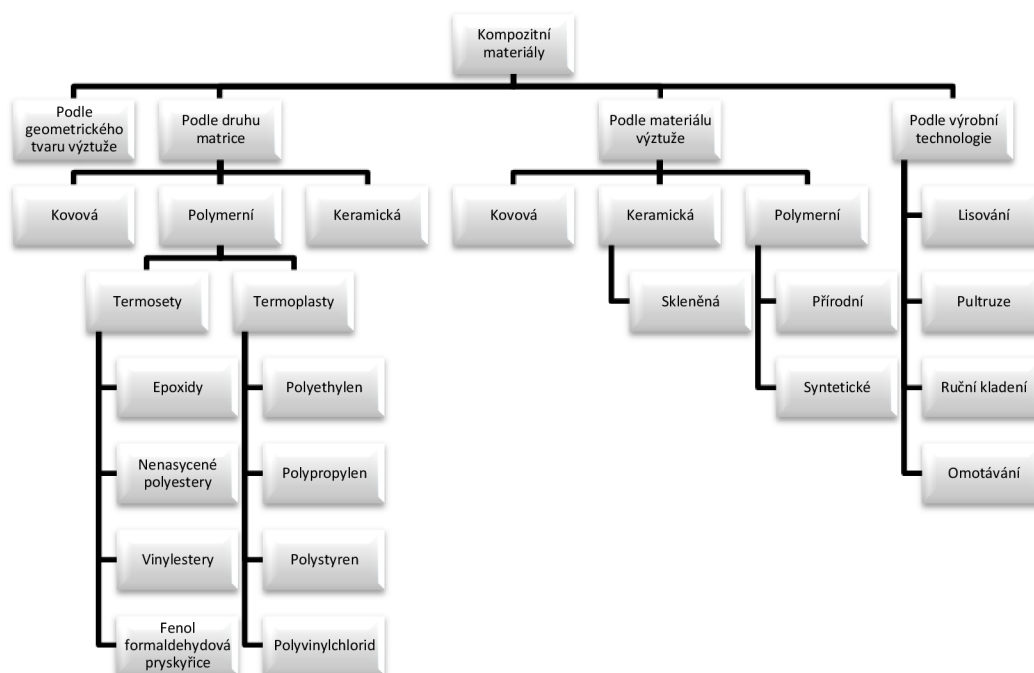
Pultruzní technologie výroby si žádá velkou míru optimalizace. Nastavení pultruzní linky je nutno při sebemenší změně pozměnit, například při výměně matrice, použití jiného aditiva, separátoru či zavedení dalšího vlákna výztuže. Proto optimalizace není jednorázovou věcí, nýbrž věcí nutnou k udržení každodenního chodu výroby.



## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Kompozitní materiály

Jako kompozitní materiál je označován materiál, ve kterém jsou kombinovány dvě nebo více fází o rozdílných chemických a fyzikálních vlastnostech. Kompozitní materiály nejenže spojují vlastnosti obou fází, z nichž jsou vyrobené, ale také spojením fází získávají další, nové unikátní vlastnosti díky synergickému efektu. Například samotná pryskyřice použitá jako matrice kompositu je chemicky odolná, má nízkou hustotu, je snadno zpracovatelná, avšak po vytvrzení se z ní stane materiál, který je křehký, s nízkým modulem pružnosti. Díky tomu se samotná pryskyřice nedá použít jako konstrukční materiál. Skelné vlákno, použité jako výztuž kompositu, má zase dobrou tuhost a pevnost, ale nejsou odolné vůči degradačním vlivům. Spojením těchto dvou komponentů dostaneme kompozitní materiály o dobré chemické odolnosti, s dobrými pružnostmi, pevnostmi a nízkou hustotou, které již mohou být použity v každodenním životě. [2]



Obrázek 1: Schéma několika možných rozdělení kompozitních materiálů

### 2.2 Typy kompozitních materiálů

Kompozitní materiály se dají dělit pomocí mnoha kritérií viz Obrázek 1. Hlavními kritérii jsou dělení podle typu použité matrice a výztuže. Průmyslově nejvíce využívané jsou kompozity s polymerními matricemi, které jsou obvykle vyztuženy keramickými, skelnými nebo karbonovými vlákny. [3]

V této bakalářské práci se budeme zabývat právě kompozity na této bázi čili polymerní epoxidovou matricí s dlouho-vláknovou výztuží ze skelného vlákna.

### 2.3 Polymerní matrice

Pro výrobu kompozitních materiálů se používají jak termoplastické tak termosetické plasty.

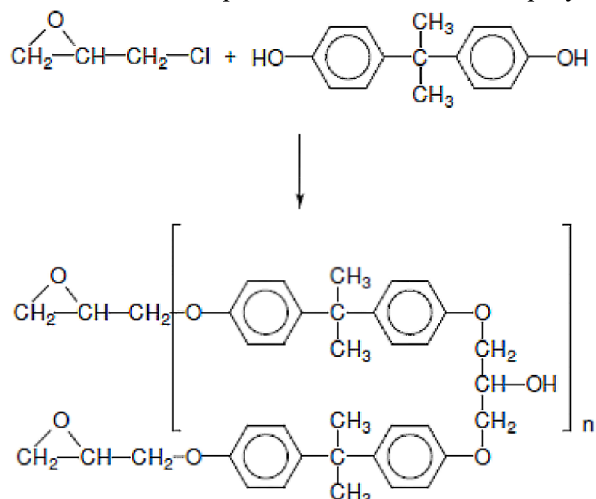
**Termoplastické pryskyřice**, jako jsou například polystyren (PS), polypropylen (PP), polyethylen (PE), polykarbonát (PC), polyethylen tereftalát (PET) a jiné, jsou výhodné svou možností recyklace a jsou méně křehké než termosety. Při zvýšení teploty však měknou a tečou. Jednotlivé dlouhé řetězce v polymeru jsou mezi sebou vázány pouze slabými vazebnými interakcemi, jako jsou Van der Waalsovy síly, vodíkové a sirmé můstky. Tyto matrice jsou používány zejména pro plněné a částicové kompozity. [2]

**Termosetické pryskyřice**, jako jsou například epoxidy (EP), nenasyčené polyestery (UP), melamin-formaldehydové nebo fenol-formaldehydové pryskyřice. Termosetické pryskyřice se vyznačují tím, že se dodávají ve formě relativně krátkých řetězců (oligomerů), které se za pomoci tvrdidla a katalyzátorů spojují v rozsáhlé trojdimenzionální sítě, kde jednotlivé makromolekuly jsou spojeny kovalentními vazbami. Za ideálních podmínek z oligomerů vznikne jedna jediná makromolekula. Tyto výrobky jsou poté odolnější vůči teplotám a dlouhodobému namáhání, avšak jsou téměř nerecyklovatelné. Termosetické pryskyřice se používají zejména pro vláknové kompozity. [2]

### 2.3.1 Epoxidové pryskyřice (EP)

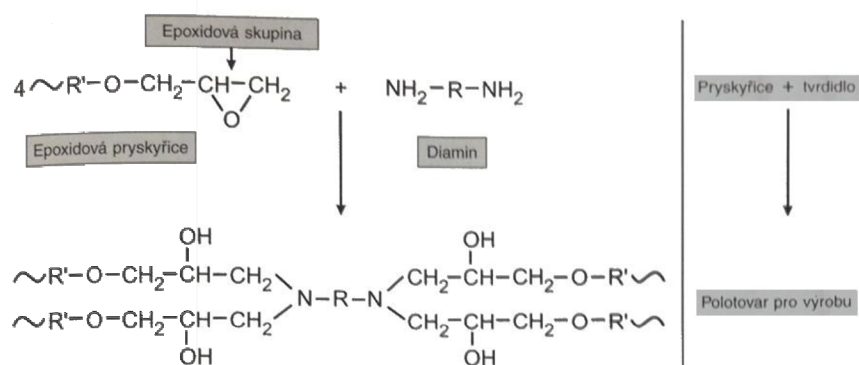
Epoxidové pryskyřice jsou za normální teploty kapalné látky o viskozitě medu. EP se vyznačují zejména dobrými mechanickými vlastnostmi, vysokou rozměrovou stálostí (2-5% smrštění), chemickou odolností a výbornou adhezí k většině povrchů, což výrobkům propůjčuje možnost zpracování lepením. Výborná adheze k většině povrchů se přínosně projeví také na mezifázi při výrobě kompozitních materiálů. [4]

Mezi nejvíce používané epoxidové pryskyřice patří oligomery (polotovary) připravené z dialkoholu bisfenolu A a epichlorhydrinu. Reakce probíhá kondenzačním mechanismem. V nejnázším případě je glycidyl ether do EP připraven reakcí bisfenolu A a epichlorhydrinu. V prvním kroku je vytvořen glycidyl ether, ale kondenzační reakce může pokračovat a tím narůstat polymerní řetězec. [5]



Obrázek 2: Příprava epoxidové pryskyřice (glycidyl ether) z epichlorhydrinu a bisfenolu A [5]

Ve své molekule obsahují většinou dvě epoxidové skupiny, které při polymeraci slouží jako aktivní centrum. Jako tvrdidlo se používají molekuly obsahující aktivní vodíkový atom, většinou jsou to aminy nebo anhydridy kyselin. Tvrdidla jsou zde používána jako spojovací jednotky přímo zabudované do výsledného řetězce, proto se musí pryskyřice s tvrdidlem mísit v ekvivalentních množstvích, což, z praktických důvodů, vedlo k zavedení tzv. epoxidového čísla (vodíkový ekvivalent). Toto číslo označuje, kolik gramů tvrdidla je nutno vmíchat do 100 g pryskyřice, aby bylo zajištěno vysoké zesíťování produktu. Základním mechanismem je polyadice, kde je tvrdidlo zdrojem aktivního vodíkového atomu, který poté reaguje s oxiranovým kruhem v epoxidu a otevírá jej, vzniká trojrozměrná síť a hydroxylová skupina, která je zodpovědná za výbornou adhezí k ostatním materiálům. Pokud je jako tvrdidlo použit diamín nesoucí 4 aktivní vodíkové atomy, znamená to, že sváže dohromady až 4 řetězce epoxidové pryskyřice. Reakční časy vytvrzování jsou u EP delší než u UP, proto se používají katalyzátory, dále se rychlost vytvrzovací reakce ovlivňuje postupným zvyšováním teploty. Teplota je zvyšována postupně kvůli vzniku povrchového napětí na výrobku. Naopak při ochlazení je také snižována teplota výrobku postupně tak, aby bylo pnutí co nejvíce vykompenzováno. [4]

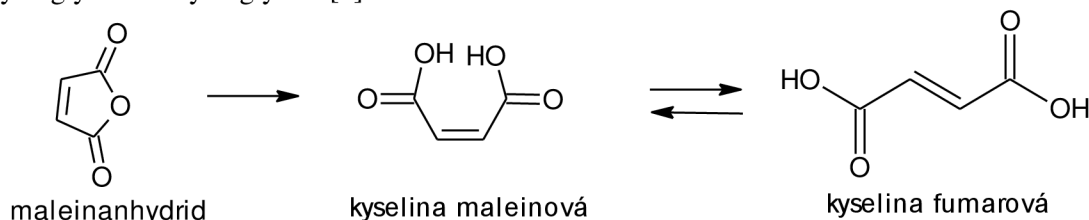


Obrázek 3: Schéma vytvrzování epoxidové pryskyřice diaminem [4]

Jelikož jsou EP relativně drahé (3 až 4krát dražší než UP), jsou aplikace jejich matric často na výrobcích, kde je požadována vysoká kvalita. Příkladem jsou kompozity při konstrukci letadel, profesionálního sportovního vybavení, elektroniky, výroby forem či povrchové úpravy méně kvalitních materiálů (tzv. gelcoating). Díky velké nabídce epoxidových pryskyřic a tvrdidel jsou epoxidové matrice velmi rozmanitou skupinou s velkým spektrem unikátních vlastností. Například při potřebě materiálu s UV stabilitou se použije cykloalifatická pryskyřice. Při požadavku na vysokou flexibilitu jsou použity pryskyřice s dlouhým řetězcem. Při potřebě nehořlavosti se do řetězce roubují halové prvky. I tvrdidla mají vliv na chemickou odolnost vytvrzené pryskyřice. Aminy jsou odolné vůči zásadám, zatímco anhydridy kyselin zase vůči kyselinám a horké vodě. Aromatické aminy jsou odolné jak vůči kyselinám, tak alkáliím. Mnoha dalších vlastností se dá docílit za pomoci plniv a aditiv. Například při potřebě vytvrzování pomocí UV záření jsou použity fotoiniciátory. Epoxidové pryskyřice se také vyznačují svou stálostí při skladování, proto se EP často využívají pro přípravu prepregů. [2, 4]

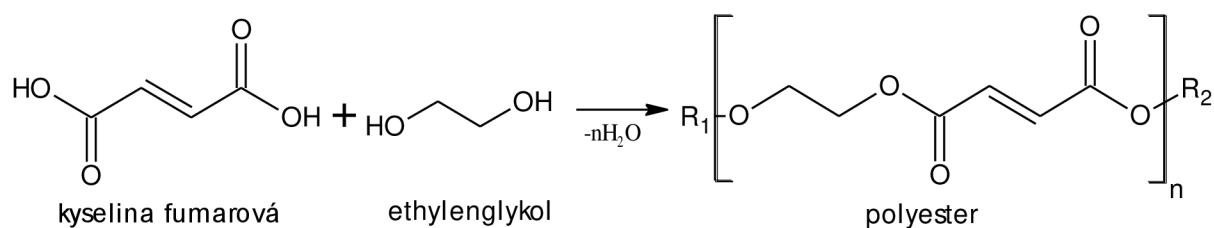
### 2.3.2 Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP)

Nenasycené polyesterové pryskyřice jsou amorfni nažloutlé roztoky reaktivních nenasyčených řetězců polyesterů a reaktivního ředidla. Vyrábí se kondenzační polymerací diolů s dvojsytnými nenasyčenými organickými kyselinami nebo jejich anhydridy. Nejvíce rozšířenými výchozími látkami jsou z organických kyselin kyselina maleinová a její anhydrid (maleinanhydrid) a z diolů jsou to propylenglykol a ethylenglykol. [2]



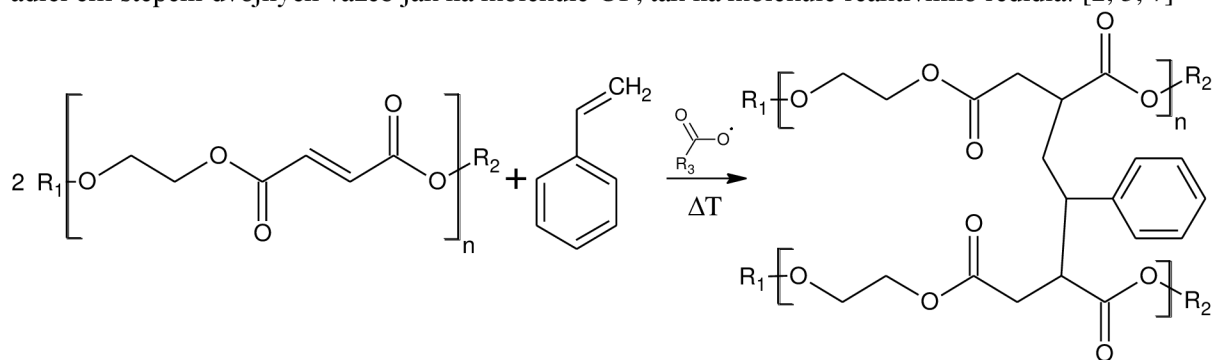
Obrázek 4: Schéma izomerační reakce kyseliny maleinové [7]

Při esterifikační reakci dochází k izomerační reakci, kde z kyseliny maleinové vzniká její trans-izomer kyselina fumarová. Kyselina fumarová má přímý skelet, což se blahodárně projeví na mechanických vlastnostech vytvrzené matrice. [7]



Obrázek 5: Příprava nenasycené polyesterové pryskyřice (oligomeru) z kyseliny fumarové a ethylenglykolu [5]

Při vytvrzování UP dochází k objemovému smrštění až 9 %. Vzhledem k tomu, že oligomery pryskyřice jsou rozpuštěny v reaktivním ředidle, je jejich směs dobře zpracovatelná a při výrobě kompozitních materiálů je výztuž dobře prosycená. Jejich viskozitu lze upravit dle potřeby v určitých mezích procentuálním zastoupením styrenu ve směsi, avšak při velkém zastoupení způsobí zkřehnutí výrobku. UP jsou vytvrzovány za normálních i zvýšených teplot radikálovou reakcí, proto je nutno do směsi před vytvrzením přimíchat zdroj volných radikálů. Nejčastěji jsou využívány peroxidy. Reaktivní ředidlo při reakci funguje jako kopolymerační monomer (např. styren). Jde o radikálovou adici čili štěpení dvojných vazeb jak na molekule UP, tak na molekule reaktivního ředidla. [2, 5, 7]



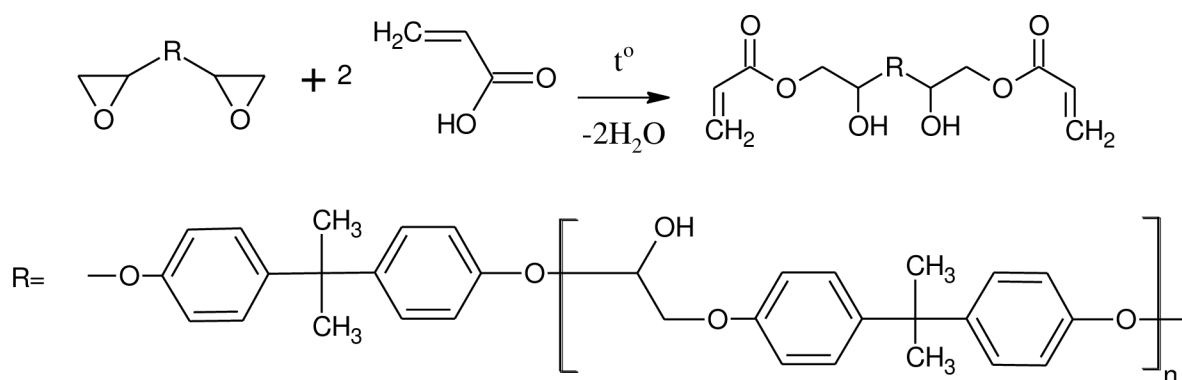
Obrázek 6: Vytvrzovací reakce UP s reakčním ředidlem [5]

S obsahem dvojných vazeb ve skeletu UP roste jeho reaktivita. Počet dvojných vazeb v řetězci způsobí vyšší hustotu vytvrzené makromolekulární sítě a tím vznik většího reakčního tepla. Tato hustota se také projeví větším smrštěním produktu a jeho výslednou křehkostí. UP obsahují velké množství jak esterových skupin, tak dvojných vazeb, proto jsou relativně málo chemicky odolné. V chemicky agresivním prostředí se proto dává přednost EP nebo VE. [2, 5, 6]

### 2.3.3 Vinylesterové pryskyřice (VE)

Vinylesterové pryskyřice jsou pryskyřice s relativně dobrou adhezí vůči sklu, což je činí vhodnou maticí ke spojení se skleněnou výztuží. Dosahují daleko lepších mechanických a chemických vlastností než UP, avšak jsou dražší kvůli jejich nákladné výrobě. Své uplatnění mají zejména na místech náročných na chemickou a mechanickou odolnost.

Výroba VE spočívá v esterifikaci epoxidové pryskyřice kyselinou akrylovou. Při této reakci je kladen zvláštní důraz na dodržování reakční teploty směsi z důvodu nutnosti esterifikace pouze konců epoxidových oligomerů čili oxiranových kruhů. Při nedodržení této teploty může dojít k esterifikaci vnitřních hydroxylových skupin. To by vedlo k vyššímu obsahu nenasycených vazeb a tím i k vyššímu zesíťování vytvrzené matrice. Toto zesíťování by vedlo k znehodnocení mechanických vlastností. Při boční reakci by VE obsahoval, kromě dvojných vazeb, také více esterových skupin, což by vedlo k úpadku chemické odolnosti.



Obrázek 7: Výroba VE pryskyřic esterifikací epoxidové pryskyřice [5]

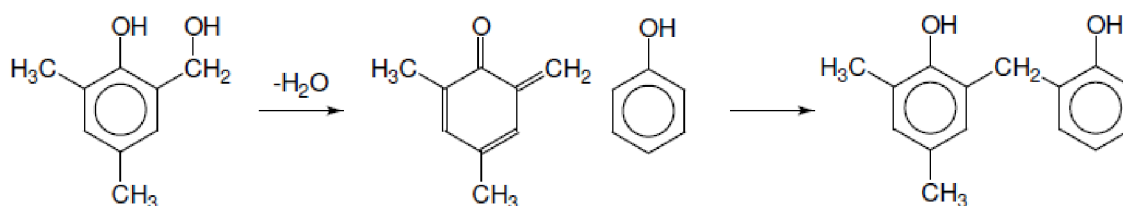
Vinylesterové pryskyřice jsou svým složením a výrobou velice podobné epoxidovým pryskyřicím, vytvrzovací mechanismus mají však radikálový. Vytvrzování VE pryskyřice je totožné s vytvrzováním UP pryskyřic s tím rozdílem, že probíhá pouze na koncích řetězce. Svázání na koncích řetězce se výrazně projeví na snadnějších změnách konformací molekul. Tato svolnost k změně konformace se projeví vyšším modulem pružnosti a vyšší pevností v tahu než UP. VE se stejně jako UP míchají s reakčním ředidlem a reakce je iniciována peroxidy. Někdy je produkt dodatečně dotvrzován z důvodu požadavku vyšší konverze a zbytkového styrenu, který výrazně ovlivňuje mechanické vlastnosti výrobku.

Chemická odolnost VE spočívá v malém počtu esterových skupin (navíc stericky bráněných methylovou skupinou kyseliny akrylové) a dvojných vazeb v skeletu. Esterové skupiny jsou náchylné hlavně na bazické prostředí. Dvojně vazby pohlcují UV záření a podléhají UV degradaci. [2, 5, 6]

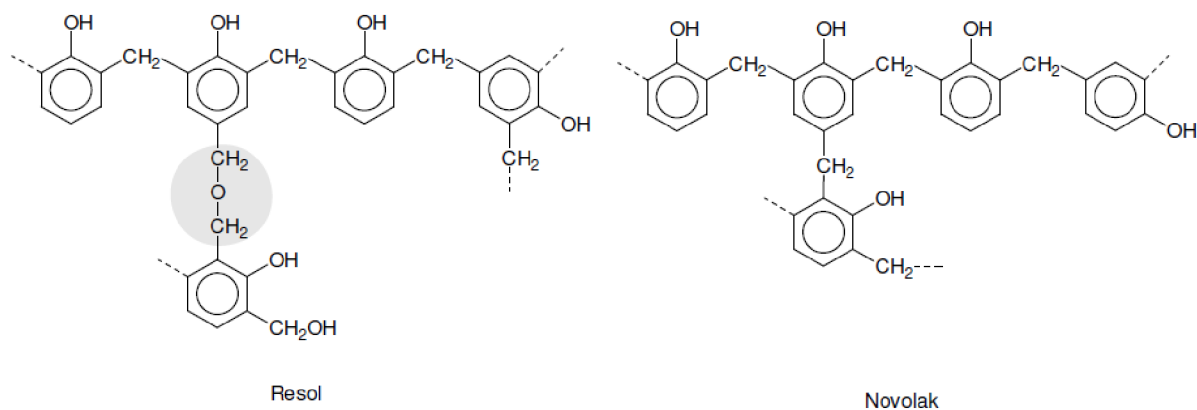
### 2.3.4 Fenolické pryskyřice (PR)

Fenolické pryskyřice patří do skupiny reaktoplastů s vysokou tvrdostí, modulem pružnosti, avšak malou houževnatostí. Nejčastějším zástupcem je fenol-formaldehydová pryskyřice známá pod názvem bakelit. Další fenolické pryskyřice se skládají z vyšších aldehydů a různě substituovaných fenolů. Tyto pryskyřice se liší svými vlastnostmi.

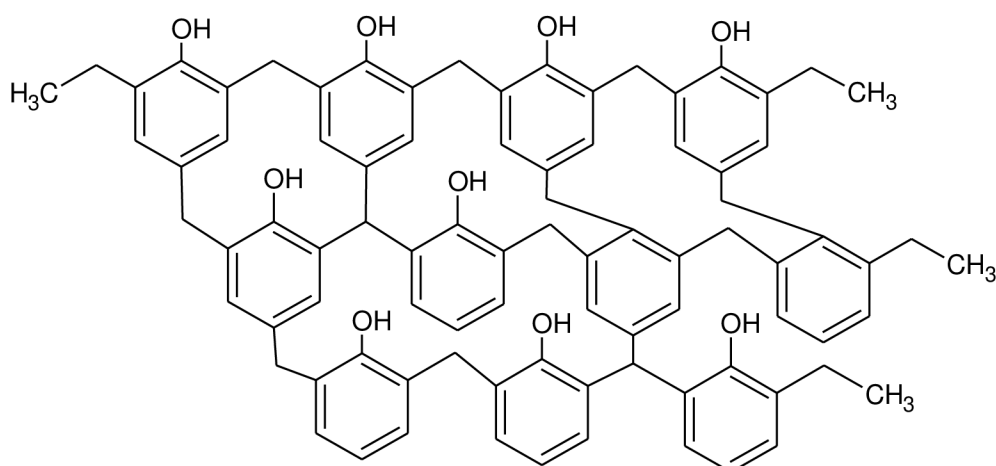
Fenolické pryskyřice se dělí na 2 skupiny, resoly a novolaky. Novolaky se vyznačují molárním poměrem formaldehyd:fenol menším než 1 a při jejich reakci je použito kyselého katalyzátoru. Resoly jsou tvořeny poměrem formaldehyd:fenol vyšším než 1 a reagují za přítomnosti alkalického katalyzátoru. Při této polykondenzaci se uvolňuje voda. [2, 5]



Obrázek 8: Vznik methylenových můstek [2, 5]



Obrázek 9: Resolové a novolakové pryskyřice [2, 5]



Obrázek 10: Schéma plně vytvrzené fenolické pryskyřice [2, 5]

Fenolické pryskyřice mají při nízké teplotě a suchu vysokou dobu skladovatelnosti. Jejich hlavním využitím jsou lepidla při výrobě dřevěných lamin, překližky a lepených papírových panelů. Díky své nehořlavosti jsou používány jako matrice materiálů použitých na výrobu lešení používaných na místech dbajících na požární bezpečnost. Dále PR vynikají termomechanickou, povětrnostní a elektrickou odolností, proto se používají také jako lepidla na částice na brzdných kotoučích nebo brzdových destičkách. [2, 5]

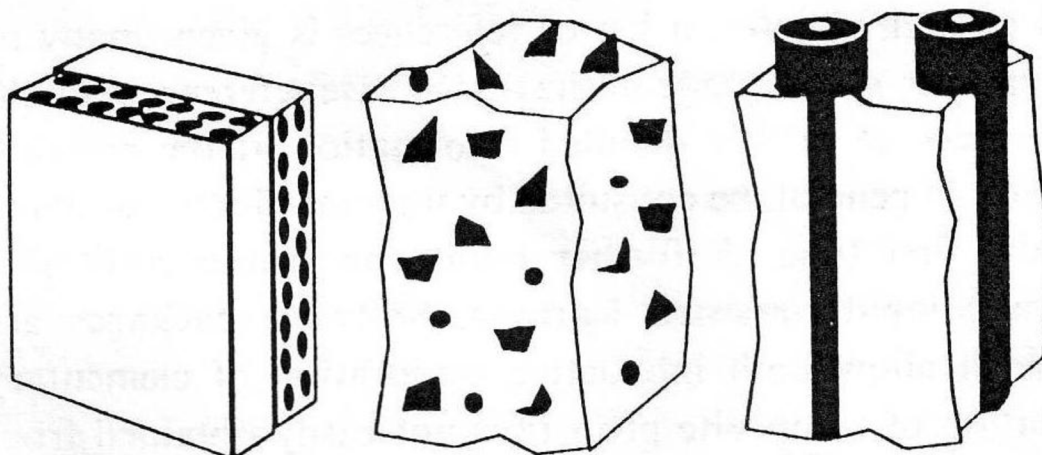
## 2.4 Geometrické typy výztuže kompozitních materiálů

Výztuže lze dělit podle mnoha kritérií, ale faktor nejvíce ovlivňující mechanické vlastnosti je podle geometrického tvaru výztuže. Při výběru typu výztuže je nutné přihlížet k finální aplikaci výrobku. Geometrické typy výztuže rozdělujeme na tři základní kategorie dle jejich dominantních rozměrů (viz Obrázek 11).

Částicová výztuž má všechny rozměry přibližně stejné. Tyto výztuže zlepšují mechanické vlastnosti kompozitu jen za určitých podmínek. Tyto materiály jsou tak někdy nazývány jako plněné plasty. Částicové výztuže jsou používány zejména z ekonomických důvodů.

Vláknové výztuže se vyznačují tím, že jeden rozměr mají mnohem delší než ostatní dva. Tyto výztuže se dále dělí na dlouho-vláknové a krátko-vláknové dle poměru jejich délky a průměru vlákna. Dlouho-vláknové mají poměr  $L/D \geq 100$  a krátko-vláknové  $L/D \leq 100$ .

Vrstevnaté kompozity obsahují výztuž v několika různých vrstvách, kde každá vrstva má dva rozměry výrazně větší než třetí.



Obrázek 11: Schematické znázornění vrstevnaté, částicové a vláknité výztuže v kompozitním materiálu [6]

Tato bakalářská práce je zaměřena zejména na pultrudované kompozitní materiály, proto dále budou rozebrány podrobněji pouze vláknité výztuže. [2, 3, 6]

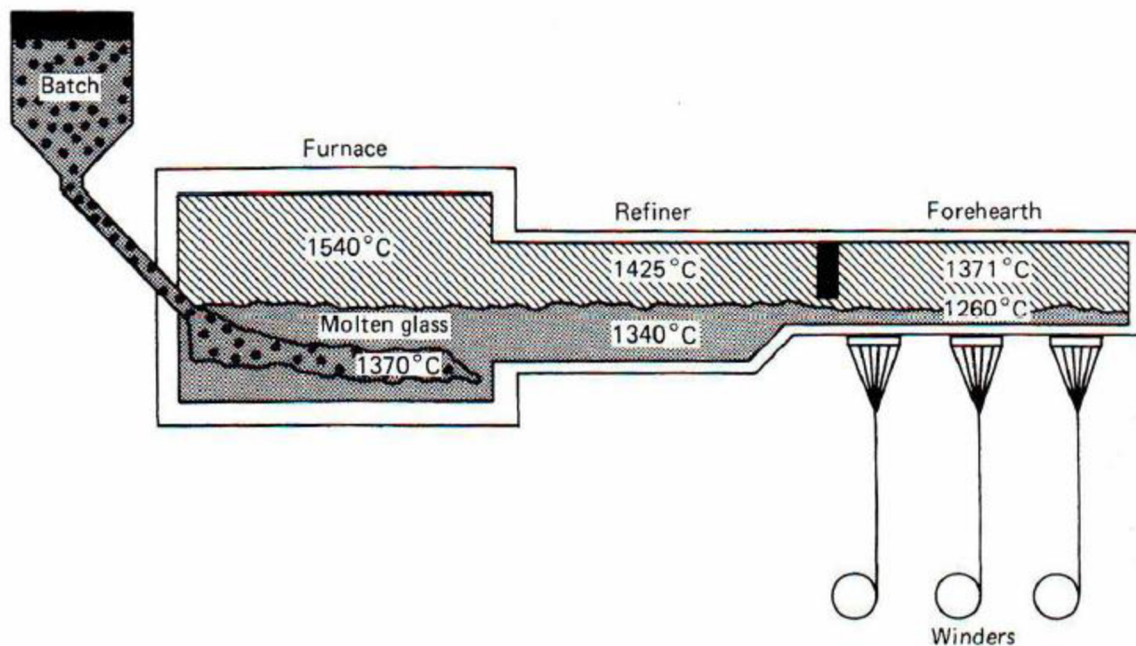
## 2.5 Vláknem vyztužené kompozitní materiály

V kompozitních materiálech složených z vláknové výztuže a polymerní matrice se snoubí hned několik výhodných vlastností, díky kterým jsou schopny konkurovat klasickým stavebním materiálům. Díky rozložení pnutí do tuhé výztuže má materiál vysokou pevnost a díky houževnatosti polymerní matrice je materiál mechanicky odolný. Výztuž se na vlastnostech vláknových kompozitů podepisuje zejména svojí geometrií, jakostí, orientací v matrici a objemovým zlomkem. V dnešní průmyslové výrobě kompozitních materiálů s polymerní matricí jednoznačně vede skleněné vlákno. Matrice se na výsledných vlastnostech podílí zejména svojí hmotností (nízká měrná hmotnost výsledného kompozitu), svojí rázovou a chemickou odolností. Další komerčně používaná vlákna jsou uhlíková pro nejmodernější aplikace, aramidová pro svou vysokou pevnost a nízkou hustotu, polyethylenová pro svou chemickou odolnost a cenu nebo přírodní pro svou šetrnost k životnímu prostředí a materiálovou obnovitelnost. [2, 6, 7, 8]

### 2.5.1 Skleněné vlákno

Skleněná vlákna jsou nejpoužívanější ze všech vláken díky své ceně a vysokým pevnostem v tahu a modulu pružnosti. Dalším bezpečnostním plusem je, že skleněná vlákna jsou nehořlavá a odolávají vysokým teplotám. Sklo je také výborným elektrickým, tepelným a zvukovým izolantem, proto je hojně využíváno ve stavebním průmyslu.

Skelných vláken existuje celá řada, podle jejich složení a tím i jejich vlastností. Nejběžnějšími typy skla jsou E-sklo a S-sklo. Skleněná vlákna se vyrábí z roztaveného sklářského kmene, jehož složení odpovídá v různých obměnách asi 70 % křemenného písku, potaše, vápence a kolemanitu ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Tento kmen je roztaven v platinové peci, odkud je přes mikrosíto velmi rychle (několik tisíc metrů za minutu) odvíjeno vlákno. Dále se vlákno podrobuje lubrikaci a povrchové úpravě. Tato povrchová úprava obsahuje mimo jiné i látku zlepšující adhezi vláken k pojivu (tzv. coupling agent). Poté jsou vlákna spojována do svazků (rovingů) a ty namotávány do špulek. Každý roving je definován jednotkou TEX. Jednotka TEX označuje, kolik gramů skla obsahuje jeden kilometr rovingu. Další možností zpracování skelného vlákna jsou rohože či tkaniny. Schéma výrobní linky skelných vláken viz Obrázek 12. [2, 6]

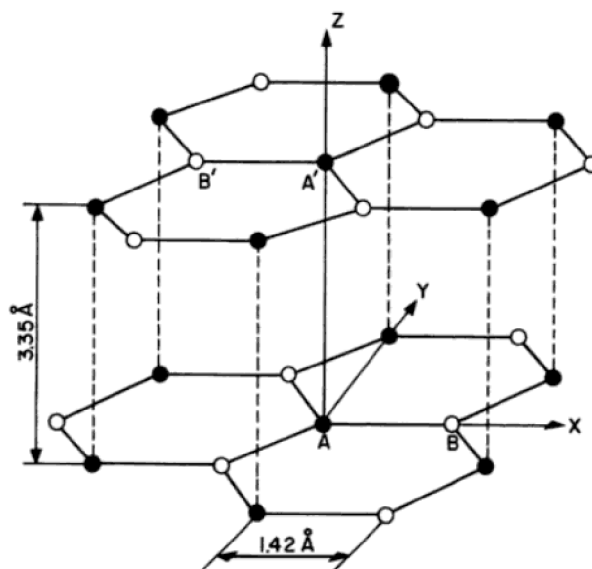


Obrázek 12: Schéma výrobní linky na skelné vlákno [6]

## 2.5.2 Uhlíkové vlákno

Uhlíková vlákna jsou v dnešní době nejmodernější výztuží, odpovídá tomu však i jejich cena a objem výroby. Jejich vlastnosti jako modul pružnosti a pevnost v tahu jsou vyšší než u ostatních materiálů. Pouze několik materiálů má vlastnosti lepší, ty však podléhají problémům výroby kontinuálního vlákna a mají mnohem vyšší měrnou hmotnost. Další vlastností uhlíkových vláken je jejich elektrická vodivost.

Uhlíkové vlákno má obvykle průměr kolem 8  $\mu\text{m}$  a formu složených krystalů grafitu. V rovinách grafitu jsou obsaženy vazby kovalentní, mezi jednotlivými vrstvami jsou pouze slabé vazebné interakce, přesněji Van der Waalsovými silami, což jim dodává rozdílné vlastnosti v různých osách (anizotropní materiál). Schéma struktury uhlíkového vlákna je uvedeno na Obrázek 13.



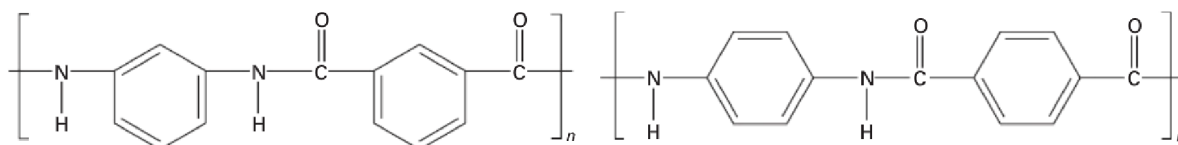
Obrázek 13: Schéma krystalické struktury uhlíkového vlákna [8]



Uhlíkových vláken existuje několik jakostí podle jejich krystalinity. Hlavními třemi skupinami jsou vlákna s vysokou pevností v tahu (high strength), s vysokým modulem pružnosti (high modulus) a tzv. whiskers, což je dokonale uspořádané vlákno, které má formu monokrystalu. [2, 8]

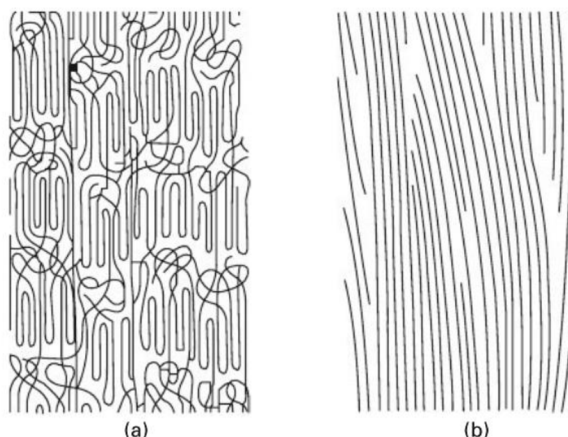
### 2.5.3 Aramidové vlákno

Aramidové vlákno, prodáváno pod označením Nomex nebo Kevlar, je vlákno polyamidu, kde nejméně 85 % amidických vazeb je situováno mezi dvě aromatická jádra (aramid - aromatický amid).



Obrázek 14: Struktura makromolekuly meta-aramidu (Nomex) a para-aramidu (Kevlar)

Mezi jejich vlastnosti patří neobyčejná pevnost, malá měrná hmotnost, velká výdrž a tepelná odolnost, odolnost vůči organickým rozpouštědlům. Nejsou však odolné vůči UV záření, kyselinám a zásadám. To, co činí aramid tak odlišným od obyčejných polyamidů jako například nylon 6, je jeho vnitřní semikrystalická mikrostruktura, která dosahuje velké uspořádanosti kolem osy vlákna. Tento rozdíl je patrný z Obrázek 15.



Obrázek 15: Schematické znázornění mikrostruktury semikrystalického polyamidu (nylonu 6) (a) a para-aramidu (Kevlar) (b) [12]

Kevlarová vlákna se stala nejvíce známá z výroby neprůstřelných vest, avšak v dnešní době se používá také na sportovní a ochranné vybavení nebo jako výztuž do pneumatik. [11, 12]

### 2.5.4 Přírodní vlákna

Přírodní vlákna jsou rozmanitou skupinou, protože každá rostlina, dokonce každá její část, produkuje vlákna jiných vlastností. Vlastnosti vláken se také liší významným způsobem i podle kvality zpracování vlákna či oblasti, kde byla plodina vypěstována. Z těchto rozmanitostí lze soudit, že není jednoduché získat vlákna obdobných kvalit. Největším problémem přírodních vláken je však jejich hydrofilita, která se nezanedbatelně podepisuje na mechanických vlastnostech výrobku, zejména v kompozitním materiálu s polymerní maticí.

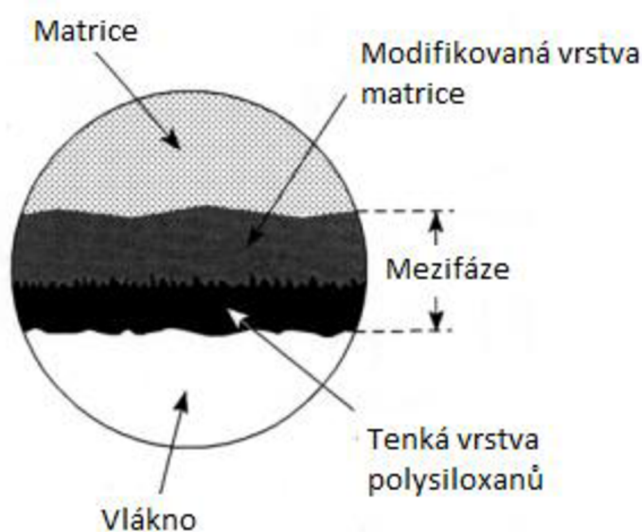
Největší výhodou a sympatií přírodních vláken je jejich možnost recyklace a jejich obnovitelnosti. Zdá se, že v dnešní době začaly na eco-friendly materiály slyšet zejména automobilky, které z obnovitelných materiálů začaly vyrábět jak exteriérové, tak interiérové díly do aut. [9, 10]

Tabulka 1: Srovnání vlastností jednotlivých vláken [2, 6, 7, 11]

Materiál	Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	Pevnost v tahu [GPa]	Modul pružnosti [GPa]	Bod tání [°C]
E-sklo	2,55	3,4	72,4	<1725
S-sklo	2,50	4,5	86,9	<1725
Uhlíkové vlákno (high strength)	1,50	5,7	280,0	3700
Uhlíkové vlákno (high modulus)	1,50	1,9	530,0	3700
Uhlíkové vlákno (whiskers)	1,66	21,0	703,0	3700
Aramid (Kevlar)	1,44	4,5	120,0	500
Přírodní vlákno (len)	1,45	0,7	70,0	-

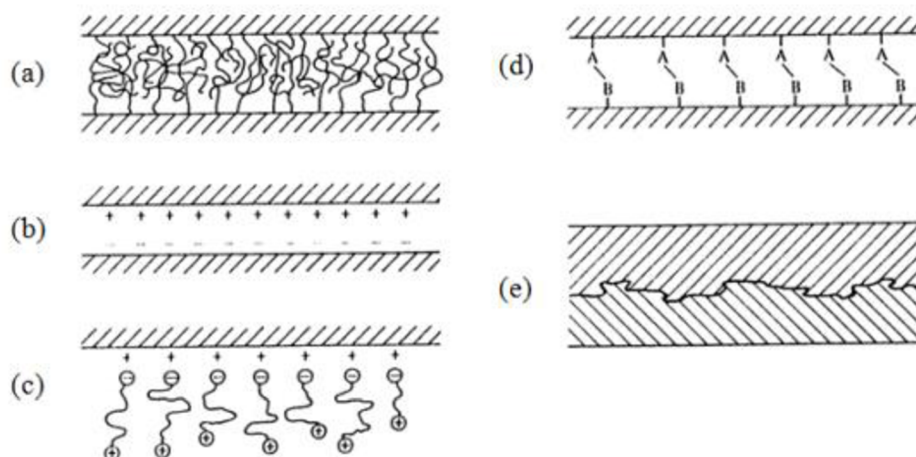
## 2.6 Mezifáze

Mezifáze je část kompozitního materiálu, kde dochází ke kontaktu jednotlivých fází. Není pochyb o tom, že právě na tomto místě závisí velká část vlastností výsledného kompozitního materiálu. Zde dochází k veškerému předávání napětí mezi matricí a výztuží. Při dokonalé adhezi vlákna a matrice dochází k úplnému přenosu napětí z matrice na vlákno.



Obrázek 16: Schéma jednotlivých vrstev v kompozitním materiálu

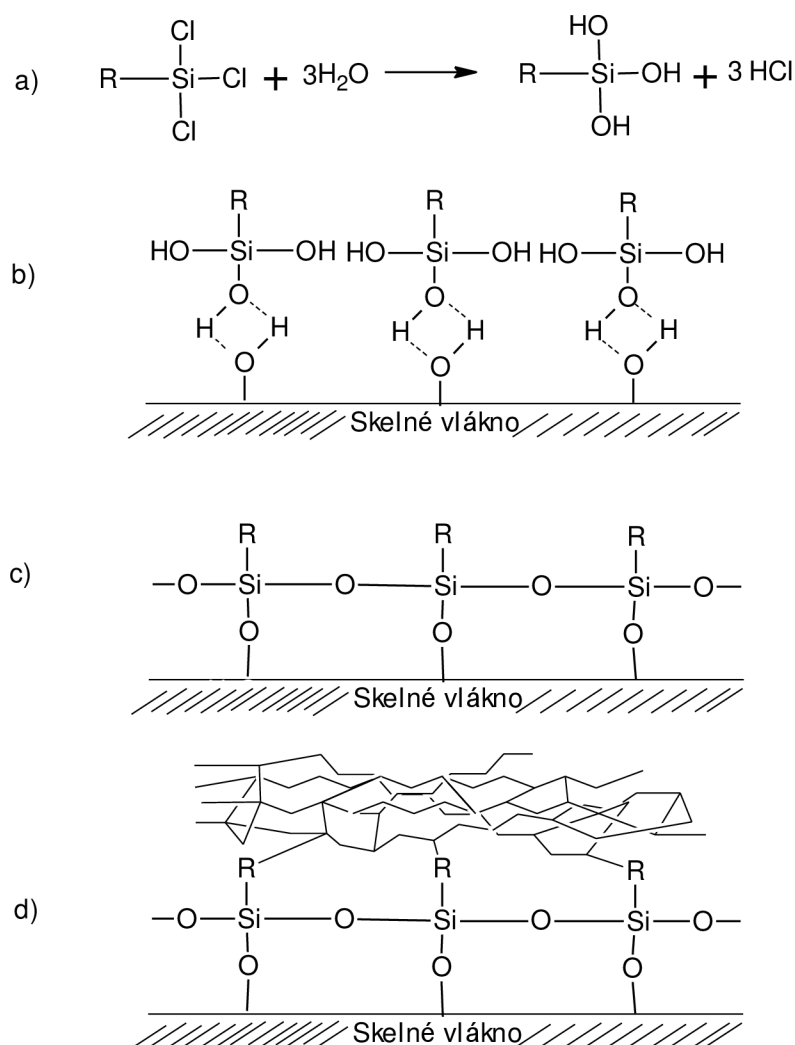
Tyto přitažlivé, popř. odpudivé, síly držící vlákno a matrici mohou mít hodně podob. Může jít o vazby mechanické, elektrostatické, chemické nebo třeba pouhým zapletením molekul (viz Obrázek 17). [3, 13]



Obrázek 17: Schéma mezifázových vazeb propletením molekul (a), elektrostaticky (b), kationtovými skupinami na koncích polymerních řetězců (c), chemicky (d), mechanickým spojením (e)[13]

### 2.6.1 Vazebná činidla (Coupling agenty)

Pro vytvoření chemické vazby mezi matricí a vláknem používáme různé povrchové úpravy vláken jako například použitím tzv. vazebných činidel (Coupling agentů). Funkce činidel spočívá v nanesení tenké reakční vrstvy řetězců, které mají na jednom konci část dobře reaktivní s vláknem a na druhém část dobře reaktivní s matricí. Mezi nejpoužívanější činidla patří organosilany. Tato činidla využívají faktu, že většina materiálů používajících se jako výztuže (skelné, většina anorganických a některá organická vlákna) mají na svém povrchu buďto vázanou vodu, nebo -OH skupinu. S těmito skupinami jeden konec organosilanového řetězce vytváří vodíkové můstky. Hydroxylové skupiny kondenzují za vzniku vazby přes atom kyslíku. Proces je lépe zřejmý z Obrázek 18. Druhý konec molekuly činidla je modifikován podle typu použité matrice. Koncové skupiny obsahují hydrolyzovatelné skupiny jako ethoxy, methoxy, Cl. Následně jsou hydrolyzovány vodným roztokem za vzniku silanolů, ty poté při sušení polykondenzují s hydroxylovými skupinami na vlákne a zároveň se svými sousedními silanoly, což vede k vzniku polysiloxanové vrstvy. Tato polysiloxanová vrstva je vodíkovým můstkem vázána k vláknu a přes uhlovodíkový zbytek vhodnou skupinou k matrici. Vzhledem k spojení matrice s polysiloxanovou skupinou dochází k její částečné modifikaci, proto se i na povrchu matrice nachází tenká vrstva matrice s jinými vlastnostmi než samotná matrice.



Obrázek 18: Schéma funkce organosilanového coupling agentu. a) Hydrolyza hydrolyzovatelných skupin za vzniku -OH skupin, b) Ponoření vlákna do vodného roztoku silanolů a vznik vodíkových můstků. c) Vznik polysiloxanové vrstvy. d) Spojení polysiloxanové vrstvy s polymerní sítí matrice. [6]

Použití organosilanů má nevýhodu ve své hydrolytické nestabilitě v kyselém prostředí. Při působení vody na polysiloxanovou vrstvu v kyselém prostředí dochází ke zpětné reakci a k opětovnému vzniku dvou -OH skupin, což se projeví zhoršením vlastností kompozitu. Po vysušení materiálu již nedojde k plné regeneraci těchto vazeb. [6, 13, 20]

## 2.7 Výrobní technologie výroby kompozitních materiálů

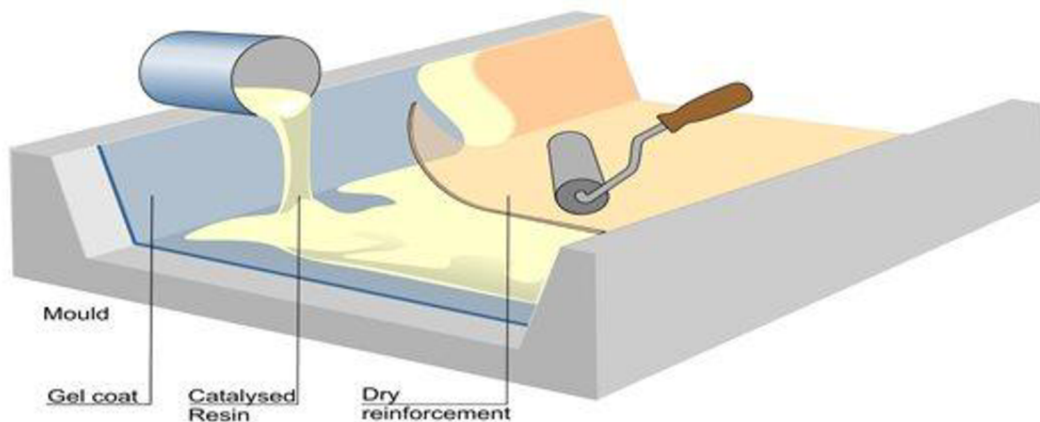
Kompozitní materiály s polymerní matricí se v dnešní době zpracovávají několika způsoby. Nejvhodnější způsob použitý na jednotlivý výrobek se vybírá podle požadovaných vlastností, kvalit a tvarů materiálu. Některé výroby se hodí spíše pro velkoobjemovou výrobu (pultruze, lisování), některé zase pro maloobjemovou, avšak složité stavby (ruční kladení). [2, 14, 16]

### 2.7.1 Ruční kladení

Tato metoda je vhodná pro maloobjemovou výrobu malých, ale i velkoplošných výrobků. Metoda spočívá v kladení jednotlivých vrstev rohoží, vláken nebo tkanin do separátory před-impregnované formy, kdy každá vrstva je ručně smočena pryskyřicí za pomoci štětců. Formy pro tuto výrobu mohou být jednoduché i velice složité. Zde záleží na očekávaném objemu výroby, na technologickém zpracování a náročnosti zakázky. Pro výrobu těchto forem se používá většinou lakované dřevo nebo polystyren. Do této formy je poté vkládána tkanina, rohož nebo vlákna a vše je smočeno válečkem

pryskyřicí. První vrstvou výrobku je někdy také tzv. odtrhová vrstva, která se po vytvrzení výrobku strhne, tím zdrsni povrch, který je poté vhodnější k barvení a povrchovým úpravám. Poté se forma buďto uzavře a stlačí, nebo se pouze vrstvy stlačí válečkem. Při stlačování je největší riziko defektu výrobku při výrobě a tím je vznik vzduchových bublin. Na prevenci těchto problémů se používá vytlačování vzduchu štětkami. Nákladově náročnější je odstranění bublin v autoklávu, kde jsou bubliny odsáty. Poté je výrobek vytvrzen. Vytvrzování může probíhat jak za pokojových, tak za zvýšených teplot, tento faktor záleží na použitém druhu pryskyřice.

Jsou zde hojně využívány prepregy, zejména epoxidové, při aplikaci gelcoatů a přesně orientovaných výztuží z důvodů izotropního chování produktu. Nevýhody této metody jsou těžko zpracovatelné odpady, malá produktivita a špatná reprodukovatelnost výrobku. Největším problémem výrobku je pouze jeden kvalitní povrch. Výhodou technologie je její jednoduchost, nenákladnost, variabilita a flexibilita. Typickými produkty této technologie jsou například bazény, skladovací nádrže, rovné plochy, trupy lodí a příprava prototypů, které se po prezentaci zavedou do výroby schopné větších objemů.



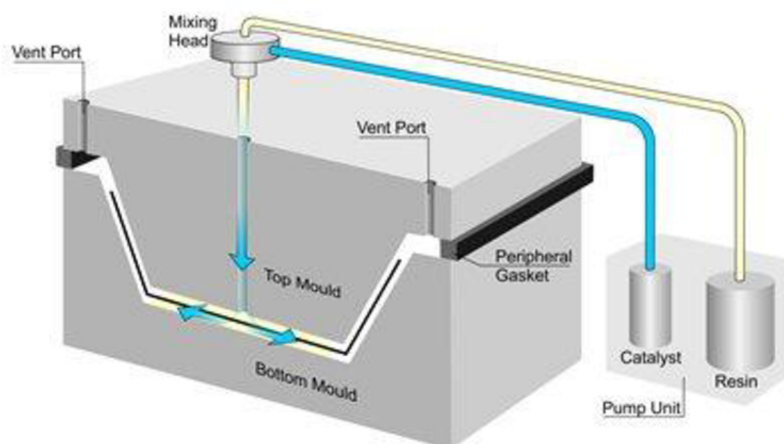
Obrázek 19: Schéma linky technologie ručního kladení [16]

Tato metoda existuje i jako strojně automatizovaná. Princip je vesměs stejný, pouze je rychlejší, levnější a je zde zaručena reprodukovatelnost výrobku. [14, 15, 16]

### 2.7.2 Lisování se vstřikem matrice (RTM)

Tato metoda využívající velké uzavíratelné kovové formy spočívá ve vysokotlakém vstřikování matrice do již uzavřené naplněné formy.

Celý proces probíhá tak, že forma je vyčištěna a na její plochu jsou nanášena separační činidla, poté je do ní nanášen gelcoat, pokud je na výrobku požadován. Následně je gelcoat vytvrzen, forma je otevřena, na něj je vložena suchá výztuž typu daného výrobkem, forma je znovu uzavřena a pod tlakem je přivedena matrice. Matrice smočí výztuž, přebytek odteče odtokovými kanálky. Po odtečení přebytečné matrice je forma uzavřena a ponechána do vytvrzení. Poté je formu možno otevřít a výrobek vyjmout.



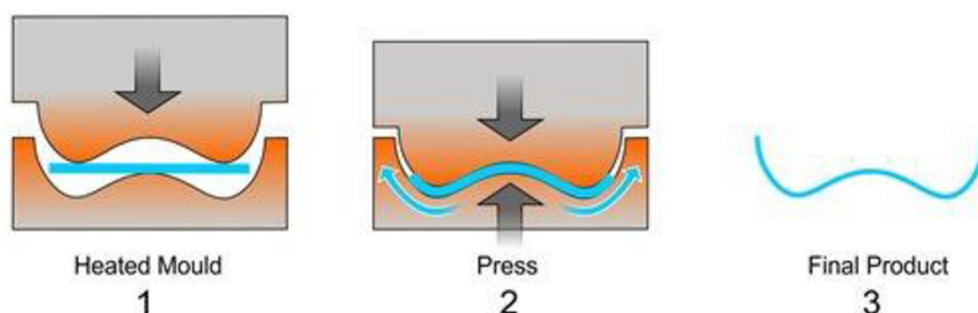
Obrázek 20: Schéma výrobní linky technologie RTM [16]

Výhodou této metody jsou výrobky s dvěma kvalitními povrchy s přesně řízenou tloušťkou. Nevýhodou jsou drahé formy, nutnost dobré viskozity matrice a malé objemové zlomky výztuže, což se na výrobcích projeví nízkými mechanickými vlastnostmi. Proto se produkty této technologie nepoužívají jako konstrukční materiály. [2, 15, 16]

### 2.7.3 Lisování ve formě

Pro velkoobjemovou výrobu kompozitů s vláknovou výztuží je to jedna z nevhodnějších metod.

Do otevřené formy jsou vloženy prepregy, nebo postupně veškeré komponenty - separátory, výztuže, pryskyřice, aditiva, plniva, mazadla, barviva aj.. Forma je poté uzavřena a stlačena. Když na směs komponent začne působit tlak, směs teče, až zaujme přesný tvar udávaný formou. Pak je kompozit vytvrzen, forma otevřena a výrobek vyňat. Procesní cyklus se opakuje. Celý cyklus trvá mezi 30 s a 4 minutami.



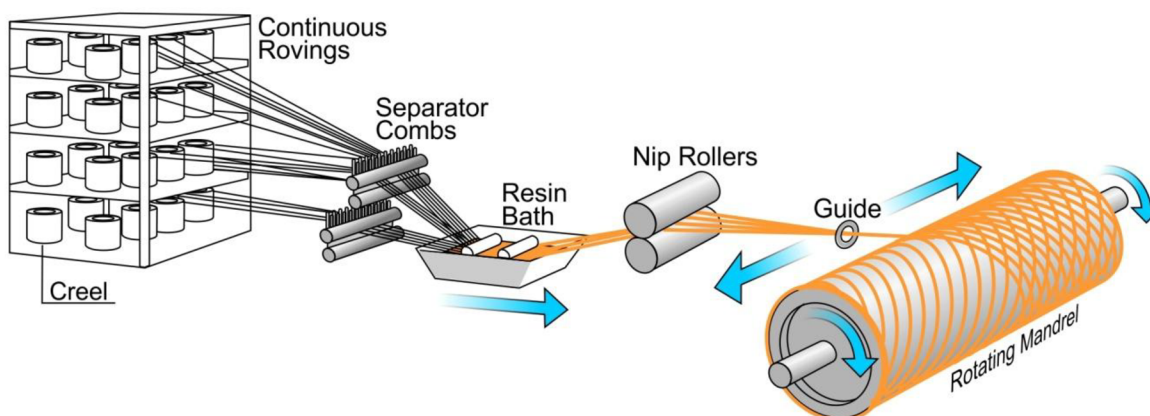
Obrázek 21: Schéma výrobní linky technologie lisování ve formě [16]

Mezi výhody této metody patří velká reprodukovatelnost výroby, dva kvalitní povrchy, přesné rozměry produktu a masová výroba. Nevýhodou jsou drahé, vnitřně vyhřívané formy. [2, 16]

### 2.7.4 Navíjení

Metoda spočívá v kontinuálním navíjení buď smočeného, nebo suchého rovingu na formu. Tato forma může být smrštitelná, nebo se stát součástí výrobku. Síla vrstvy, orientace a přesné uspořádání výztuže zajišťují pohyblivé jezdce.

Celý proces začíná upnutím formy do rotačního zařízení, pak je výrobek omotáván podle předem zvoleného programu vytvořeného dle požadovaných vlastností výrobku. Rovingy jsou vedeny přes pohyblivá naváděcí oka, před kterými se může vyskytovat vana s pryskyřicí. Omotávaná vlákna mohou být smočena v pryskyřici ve vaně, nebo se pryskyřicí natírá až namotané vrstvy rovingu na jádře. Výrobek je pak převezen do pece, kde je za stálé rotace vytvrzen.



Obrázek 22: Schéma výrobní linky ovíjecí technologie [16]

Tato technologie je vhodná pro výrobu dutých výrobků s kruhovým tvarem jako potrubí, různá potrubní kolena, síla, dokonce i vagony vlaků. Jako další aplikace této technologie lze uvést vyztužení pušek, rybářských prutů a turistických hůlek.

Výhodou této metody je, že vyráběné produkty nemají žádné délkové limity a výborné fyzikální vlastnosti. Dalšími výhodami jsou levný materiál, protože se používá nejlevnější forma vlákna - roving, a možnost velké automatizace. Mezi nevýhody patří velké pořizovací náklady navíjecích strojů, obtížné snímání výrobků z forem a poměrně nízká produktivita.

Existuje též metoda oplétání, ta je s navíjecí metodou téměř shodná, až na fakt, že forma je statická, zatímco oplétací zařízení rotuje okolo formy. [2, 16]

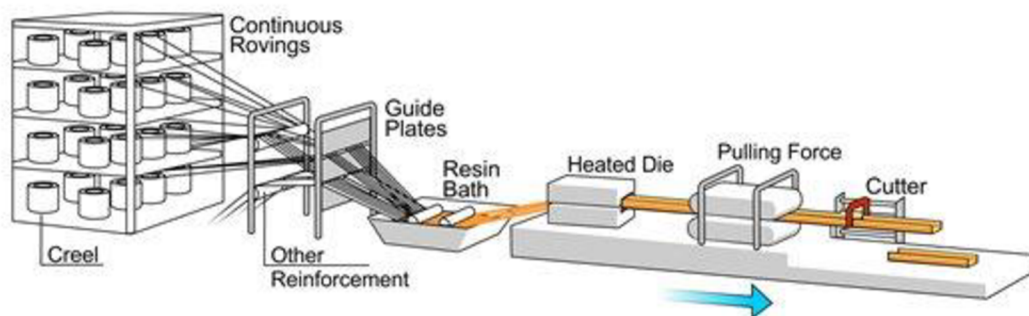
## 2.7.5 Pultruze

### 2.7.5.1 Úvod

Pultruzní metoda je další technologií výroby kompozitních materiálů s výztuží ve formě dlouhých vláken. Pultruzní metoda vznikla v USA a dále se tam rozvíjí, přesto se evropští a japonští pultruzníci snaží svými znalostmi a technologií dosáhnout své americké kolegy. Již v roce 1951 bylo patentováno tažení vláknitých výztuží impregnovaných v polymerní hmotě k výrobě rybářských udic. V dnešní době se pultrudované kompozitní materiály těší velkým úspěchům, kdy dělají velkou konkurenci tradičním stavebním materiálům díky svým vlastnostem, jako je nízká měrná hmotnost, vysoká pevnost a vysoký modul pružnosti. Pultruzní výroba je velkoobjemová a vysoce automatizovaná. Pultruzní metoda se stala nejekonomičtějším druhem výroby kompozitních materiálů. Množství vyráběného materiálu pultruzní metodou v dnešní době neustále roste. [1, 17, 18]

### 2.7.5.2 Segmenty pultruzní linky

Pultruzní linka se skládá z několika částí: ze zásobníků výztuže (rovingů, rohoží a tkanin), naváděcího systému, impregnační sekce (vany), předtvarovací sekce, tvarovací a vytvrzovací formy, tažného zařízení a pily. Při tažení dutých profilů je do tvarovací a vytvrzovací formy zaveden trn o požadovaném tvaru. Jednotlivé segmenty linky si projdeme blíže v pořadí, v jakém vláknitá výztuž projíždí linkou.



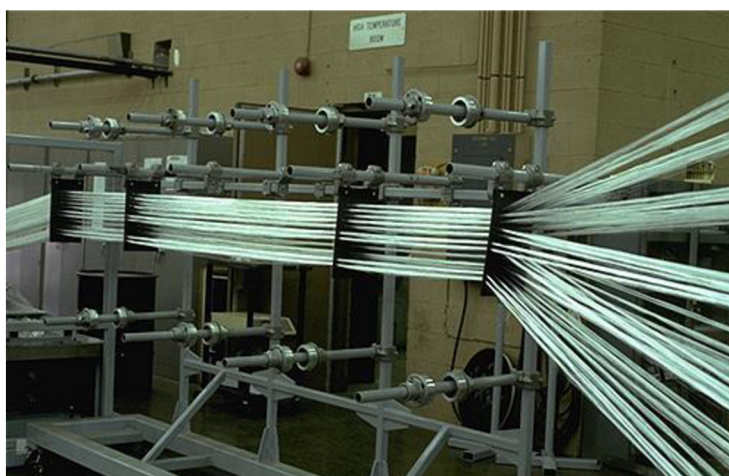
Obrázek 23: Schéma linky pultruzní technologie [16]

Zásobník výztuže je ve své podstatě pouhou skříní, ve které jsou připevněny cívky vláknité výztuže. Vlákno je taženo zevnitř cívky, jak je taženo linkou.



Obrázek 24: Zásobník rovingu Durapul Pultrusion Creel [19]

Poté je nutno vlákno impregnovat. Samotné vlákno výztuže je křehké a v případě skla také velmi abrazivní. Suchá vlákna jsou často vedena keramickými oky, aby tření mezi okem a vláknem bylo nižší, než kdyby byla oka kovová. V případě rohoží a tkanin to nejsou oka, ale okna, která je vedou a uspořádávají před vstupem do impregnační sekce. [1, 17, 18]

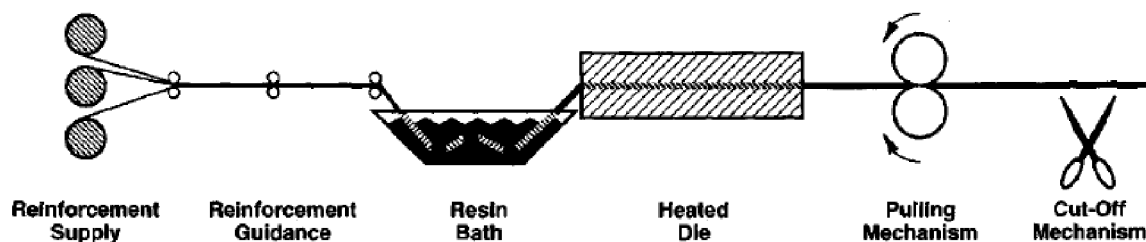


Obrázek 25: Vedení rovingů ze zásobníků do impregnační zóny [19]

Impregnace výztuže může proběhnout čtyřmi způsoby, z čehož tři jsou velice obvyklé v praxi. Nejobvyklejší způsob impregnace je vedení výztuže dolů do otevřené vany s pryskyřicí, kde se na dně



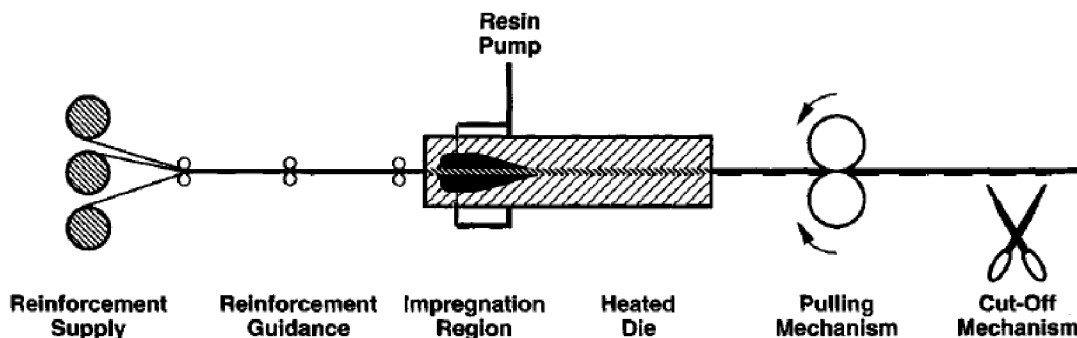
nalézá česlo. Impregnace je zajištěna kapilárními silami z horní i spodní strany výztuže. Výhodou tohoto způsobu impregnace je jeho jednoduchost, nevýhodou je otevřená plocha při použití těkavých látek, např. reakčních ředidel (styrenu) u polyesterových pryskyřic. [1, 17, 18]



Obrázek 26: Schéma nejobvyklejší techniky impregnace výztuže v pultruzní technologii [18]

Druhý způsob obsahuje též otevřenou vanu s pryskyřicí, rozdíl je v tom, že do vany přichází vlákno přímo otvorem a vychází také otvorem, takže zůstává po celou dobu v horizontální poloze. Největší výhodou této metody, která je často využívána při výrobě dutých kompozitů, je, že výztuž není třeba ohýbat, což by mohlo vést k trhlinám nebo jiným defektům na povrchu rovingů, tkanin nebo rohoží. S touto metodou se také pojí nevýhoda s těkavými látkami.

Třetí metoda, která je často uváděna jako reaction-injection molding (RIM) pultrusion, používá jiný druh formy. Suchá výztuž je vedena do úzkého začátku formy, která se rozšiřuje do dutiny, kde dochází k vysokotlakému injekčnímu vstřikování pryskyřice. Tato dutina, která je temperována tak, aby nedocházelo k zesíťování pryskyřice příliš brzy, se následně zužuje a pokračuje do další sekce formy, která má již tvar klasické pultruzní formy. Výhodou této metody je malá ztráta pryskyřice, nikde nestojící pryskyřice. To dovoluje použití pryskyřic s rychlejší reakční kinetikou, čímž se rozšiřuje spektrum použitelných pryskyřic, které bychom při normální metodě impregnace ve vaně nemohli použít. Další výhodou je zlepšení pracovního prostředí, protože k veškerému kontaktu s pryskyřicí dochází v uzavřené formě. Nevýhodou jsou komplexní a drahé formy a potenciální problém s prosycením velkého množství výztuže. [1, 17, 18]



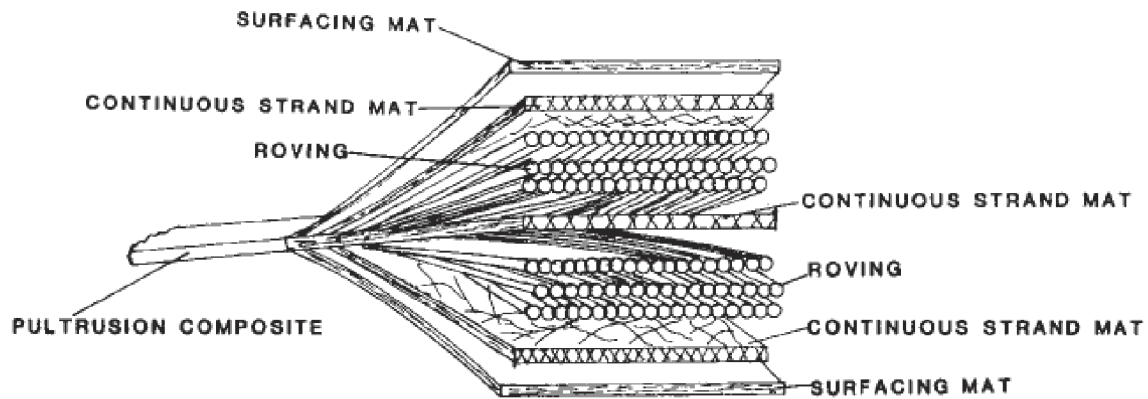
Obrázek 27: Schéma techniky impregnace u injekční pultruze [18]

Čtvrtou, trochu neobvyklou, metodou je využití předimpregnovaných výztuží (prepregů). Důvod, proč je tato metoda vzácná je vysoká cena takto připravených výztuží, avšak použitím těchto výztuží lze dosáhnout lepších vlastností kompozitů.

První dvě metody převažují v Severní Americe a pravděpodobně většině světa, přitom injekční metoda je preferována v státech severní Evropy, kde jsou vysoké nároky na čistotu prostředí na pracovišti. Přestože se zdá, že injekční pultruze je nejelegantnějším řešením zamezení úniku těkavých látek do okolního prostředí, bylo by pravděpodobně možné tento problém vyřešit vhodnou ventilací. [18]

Poté, co je výztuž smočena, již není takové nebezpečí vzniku defektů díky tření, proto může být vedena plechovými otvory. Tyto otvory uspořádávají smočenou výztuž do finálního tvaru. Tato fáze je

důležitá zejména u výrobků s komplexní geometrií (s větším počtem dutin nebo tenkostěnná místa) nebo s komplexní orientací výztuže (velký podíl výztuže orientovaných mimo osu profilu). Postupné formování naimpregnovaných výztuží do formy je jeden z nejvíce kritických a důležitých aspektů pultruze. Při injekční pultruzi musí být toto uspořádání hotovo ještě předtím, než výztuž přijde do impregnační dutiny, což způsobuje zapeklitý problém. [1, 17, 18]



Obrázek 28: Schéma uspořádání výztuže v pultrudovaném kompozitu [7]

Aby se předešlo popraskání a povrchovému napětí v tlustých profilech nebo také kvůli zvýšení rychlosti odtahu, může být použito předehřátí pryskyřice. Na zahřívání forem nebo předehřívání jsou používány obyčejné elektrické topné desky. Pryskyřice se zahřívá také z důvodu snížení její viskozity, což dovoluje lepší impregnaci výztuže. Kvůli době zpracovatelnosti pryskyřic se toto předehřívání z důvodu viskozity používá zejména při injekční pultruzi.

Poté již naimpregnovaná a srovnaná výztuž pokračuje do vytvrzovací části formy. Tato forma je většinou z legované oceli, obvykle dlouhá 600 - 1500 mm. S výjimkou zúžené části při vstupu do formy má forma většinou stále stejný tvar průřezu s extrémně hladkým povrchem. Tyto povrchy bývají pochromované, aby byla zajištěna co nejmenší frikce a opotřebování. Formy jsou většinou složeny z více částí kvůli usnadnění sestavení, přenášení, čištění atd.. Většina délky formy je zahřátá, většinou na 3 nezávisle ovládané teplotní zóny, kde poslední zóna bývá chladicí. Protože z impregnované výztuže je vymačkávána pryskyřice na zúženém vstupu, vstupní zóna bývá chlazená, aby nedocházelo ke gelaci již na vstupu. Taková gelace by se mohla projevit špatným předuspořádáním výztuže před vstupem do formy nebo zvýšenou odtahovou silou. [1, 17, 18]



Obrázek 29: Formy pro pultruzní technologii [19]

Při pultruzi dutých profilů je před vstupem připevněn tzv. trn vedoucí celou délkou formy. Tento trn může být též vyhříván. Kolem tohoto trnu se line impregnovaná výztuž, čímž dává profilu dutý průřez. Je velmi technicky náročné vytvořit perfektně centrovanou dutinu tak, aby výrobek měl všechny stěny tlusté tak, jak mají být.

Jak již bylo řečeno v části o impregnační metodě injekční pultruze, formy pro tuto metodu jsou více komplikované a kvůli tomu i dražší. Lze si je představit jako formu popisovanou výše s přidanou impregnační částí.

Mezi koncem formy a tažným zařízením je dostatečný prostor, aby bylo zajištěno, že profil bude dost ochlazený na to, aby ho uchycení tažného zařízení nezdeformovalo. Máme několik různých tažných zařízení. Nejjednodušším zařízením jsou dva gumové válce, které mezi sebou táhnou profil. Těchto párů válců bývá víc za sebou. Tento druh tažného zařízení bývá použit v laboratorních podmínkách. V průmyslu jsou používána housenkovitá pásová tažná zařízení, jejichž povrch je opatřen gumovými podložkami (dva pásy mezi sebou držící profil). Nejobvyklejší druh tažného zařízení je hydraulická svorka opatřená gumovými podložkami. Obvykle jsou použity dvě sériově zařazené svorky, což zaručuje kontinuální odtah. Gumové podložky bývají přizpůsobeny konkrétnímu tvaru profilu, aby svorky nemusely působit tak velkým tlakem na profil, což by mohlo vést k deformaci, zejména při dutých profilech. Obvyklá tažná zařízení dosahují odtahové síly 50 - 100 kN, zatímco větší zařízení jsou schopna vyvinout sílu až několik stovek kN.

Jelikož pultruze vyrábí nekonečně dlouhý profil, je potřeba ho nakonec seřezat na určitou délku. Na řezání profilů jsou používány automatizované kotoučové pily, které však musí být osazeny diamantovými nebo nitridovými řeznými kotouči kvůli vysokému obsahu skla v profilu kompozitu. Jelikož je profil neustále v pohybu, musí se i pila pohybovat stejnou rychlostí při provedení řezu. [1, 17, 18]



Obrázek 30: Kotoučová pila při technologii pultruze [19]

### 2.7.5.3 Optimalizace pultruzní metody

Přestože proces pultruze vypadá poměrně jednoduše, jeho optimalizace a know-how je běh na dlouhou trať. Základními parametry při pultruzi kompozitů s matricemi na bázi termosetických plastů jsou typ pryskyřice, nastavení teplot, rychlost odtahu, vedení výztuže jak suché, tak smočené a tvar formy.

Při použití otevřené vany je nutné, aby byla pryskyřice dlouhou dobu zpracovatelná, protože někdy zůstává v impregnační vaně po dlouhou dobu a její zgelovatění ve vaně je nemyslitelné. Když to

vezmeme z druhého konce, reaktivnější pryskyřice s krátkou dobou zpracovatelnosti jsou vhodné pro injekční impregnaci. Ty však kvůli dostatečnému smočení výztuže musí být málo viskózní. Původní viskozity pryskyřic se zdají být dostačující, problém nastává při přimíchání plniv, barviv, aditiv a dalších činidel přidávajících se do pryskyřice. Tuto viskozitu je možno snížit předehříváním, které se ovšem podepíše na kratší době zpracovatelnosti. Klíčem k úspěchu je výběr pryskyřice, která spojí všechny potřebné faktory, jako je doba zpracovatelnosti, viskozita a vlastnosti týkající se jejího vytvrzení. Aby bylo dosaženo optimalizace, je možno využít různých katalyzátorů, inhibitorů nebo síťovacích činidel, která jsou činná za určitých teplot.

Pryskyřice by měla síťovat hlavně ve formě a ne v zásobní vaně. Čím rychleji se pryskyřice síťuje, tím je uvolněno více exotermní energie. Pokud je tato energie držena na rozumné úrovni, není třeba tolik zahřívát formu z vnějšku, proto je výroba ekonomičtější. Teplo ve formě se musí držet v rozumných mezích, protože za nedostatku tepla nedojde k požadované konverzi. Za nadbytku tepla může zase dojít ke vzniku povrchového napětí či dokonce k trhlinám ve výrobku. K zajištění potřebného zahřívání se používají rozdílně temperované zóny formy.

Při pultruzi kompozitů s veškerou výztuží (pouze rovingy) orientovanou v ose je vedení docela jednoduché. Při použití tkanin a rohoží začíná být situace složitější. Problém nastává při správném předuspořádání výrobku s dutinou nebo tenkou stěnou. Uspořádání výztuže při výrobě takovýchto produktů si žádá důmysl, šikovnost a zkušenosti. Z pohledu pevnosti kompozitu je uspořádání výztuže maximálně důležité. Při výrobě dutých výrobků může špatně uspořádaná výztuž způsobit vychýlení trnu a tím například změnu geometrie kompozitu (například soustřednost trubky).

Protože smočená výztuž tuhne na hranicích formy, tvar průřezu formy určuje tvar průřezu výrobku. Ačkoliv průřez formy je dán geometrií kompozitu, kuželovitost formy, její délka, kvalita povrchu dutiny, lokace zón ohřevu či chlazení ovlivňují vlastnosti a zpracovatelnost. Před zavedením nějakého výrobku do výroby pultruzní metodou by se mělo počítat s problémy spojenými s aspekty, jako jsou ostré rohy a tlusté části (problémy s vytvrzením). Promyšlením těchto úskalí je možno se mnoha problémům vyhnout. Při použití injekční pultruze jsou problémy mnohem složitější kvůli impregnaci v samotné formě. Tyto formy bývají prodloužené a drahé. [18]

## 2.8 Testování vlastností kompozitních materiálů

Protože se kompozitní materiály vyrábí po celém světě, bylo pro jejich testování stanoveno hodně lokálních norem, které vzájemně ve většině případů nejsou kompatibilní. V dnešní době je snaha o sjednocení těchto norem, což by v konečném důsledku umožnilo věrohodné srovnání materiálů. V EU toto sjednocování norem probíhá a jsou označovány ISO (International Standards Organisation) normy. Jako základ mezinárodní normy jsou brány národní či podnikové normy, které se v minulosti nejvíce osvědčily, případně jsou lehké vykonatelné. Jelikož kompozitní materiály mají své kořeny v Americe, velmi často se používají americké státní normy - ASTM.

Ve většině případů fungují tyto testy pouze jako výstupní kontrola výrobků, v několika málo případech lze hodnoty použít i ke konstrukčním výpočtům. Nejzákladnějšími testy jsou interlaminární smyková pevnost (ILSS) a pevnost v ohybu (UFS), které jsou praktikovány ve velké míře. Tyto metody jsou aplikovány na jednoduchých testovacích trámečcích, jsou však zatěžovány velmi komplexními způsoby, proto výsledné hodnoty nejsou vhodné pro konstrukční výpočty. Hodnoty použitelné pro konstrukční výpočty musí být získávány za velmi přesně definovaných podmínek. Což jsou: definované zatížení a přesné napěťové poměry v testovaném tělese idealizovaného rozměru. U testování kompozitů je velice důležité znát jeho přednosti a slabiny. Orientace výztuže hraje v kompozitním materiálu zásadní roli, proto je nutno kompozitní materiál testovat vždy ve správné požadované orientaci. Jinak nebudou výsledky testování odpovídat požadovaným vlastnostem v praxi.

V kompozitním materiálu se testují hlavně vlastnosti mechanické jako pevnost v tahu, jeho ohybové vlastnosti, pevnost v tlaku, rázová houževnatost a retenční pevnost. Z dalších testovaných vlastností, které bychom mohli testovat, je například měrná hmotnost, obsah výztuže, absorpce vody, hořlavost

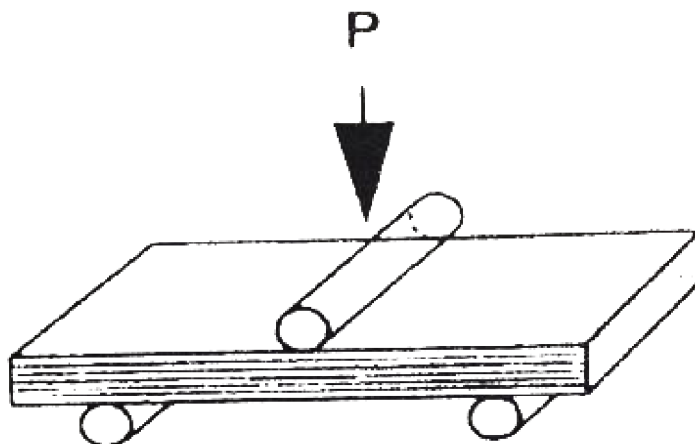
nebo chemická a povětrnostní odolnost. Kvalita mezifáze se odráží na testu interlaminární smykové pevnosti nebo pull-out testu. Také se měří, zda-li je kompozit patřičně vytvrzen metodou DSC. [2, 13]

### 2.8.1 Pevnost v tahu

Pevnost v tahu je určena testem, při němž je na oba konce zkušebního tělesa aplikována tahová deformace až do jeho přetržení. Modul pružnosti v tahu je poté vypočítán jako poměr mezi napětím a nastalou deformací. Modul pružnosti v tahu je u FRC materiálů testovaných ve směru výztuže, vypovídající ohledně obsahu výztuže. Proto mají pultrudované kompozity obsahující pouze rovingy větší modul pružnosti v tahu než kompozity obsahující ve své struktuře kromě rovingu i rohože. Tímto testem se zabývá norma ASTM D638. [2, 13]

### 2.8.2 Pevnost v ohybu

Ohybové vlastnosti tělesa se měří jeho ohýbáním, kde je zapřeno o dva body na koncích testovacího tělesa a třetí hrot aplikuje vnější deformaci kolmo na vzorek, uprostřed podpěr. Normy požadují přesný poměr mezi vzdáleností podpěr a výškou testovaného vzorku. Tento test se často používá ke zkoumání teplotních a chemických influencí na kvalitě výrobku. Tímto testem se zabývá norma ASTM D790. [2, 13]



Obrázek 31: Schéma zatěžování vzorku při testování pevnosti v ohybu [2]

### 2.8.3 Interlaminární smyková pevnost

Interlaminární smyková pevnost laminátů (ILSS) je dalším důležitým parametrem kompozitních materiálů z důvodu, že právě trhlinou vznikající mezi výztuží a matricí dochází nejčastěji k jeho poškození. Hodnota ILSS nezávisí, jak by se mohlo zdát, pouze na adhezi matrice k výztuži, nýbrž na každém výrobku. Každý výrobek má svou unikátní skladbu vláken v každé své části. Proto byl vyvinut test schopný předpovídat chování celých kompozitních dílců. Jedním z těchto testů je metoda ohybového namáhání krátkého trámečku (Short Beam Shear Test). Tato zkouška je prakticky shodná s testováním ohybových vlastností tělesa s rozdílem menších rozměrů testovaného tělesa a vzdáleností podpěr. Tento test je opět velice závislý na orientaci výztuže v tělese. Tímto testem se zabývá norma ASTM D2344. [2, 13]

### 2.8.4 Pevnost v tlaku

Pevnost v tlaku je maximální napětí, které může v kompozitu nastat, než dojde k jeho porušení. Na těleso je působeno vnějším tlakovým zatížením z obou jeho konců. Tato zkouška se velmi úspěšně používá jako indikace adheze matrice k výztuži. Tímto testem se zabývá norma ASTM D695. [2, 13]

### **2.8.5 Rázová houževnatost**

Rázová houževnatost je test poukazující na odolnost materiálu vůči nárazu o definované energii. Zkušební těleso je opatřeno zářezem, který působí jako startovací trhlinka. Těleso je upevněno do držáku a je na něj působeno kyvadlem (úderníkem) definovanou energií a jeho rychlostí. Tento test se používá zejména pro materiály s aplikací v automobilovém průmyslu, bezpečnostních zařízeních nebo sportovním vybavení. Tímto testem se zabývá norma ASTM D256. [2, 13]

### **2.8.6 Retenční schopnost**

Retenční schopnost dřev je vlastnost poukazující na vhodnosti materiálu k použití při šroubování či nýťování. Test spočívá v ukotvení jedné strany tělesa do držáku a v druhé straně je vyvrtán otvor, kterým je provlečen čep. Na těleso je aplikováno vnější tahové napětí, dokud nedojde k porušení trhlinkou vycházející z vyvrtané díry. Tímto testem se zabývá norma ASTM D953. [2, 13]

### **2.8.7 Modul pružnosti**

Modul pružnosti je parametr udávající vlastnosti celého kompozitního výrobku o daném průřezu, ne materiálu jako takového. Při tomto testu je zatěžován kompletní průřez o předepsané délce. Profil je na obou koncích podepřen a napětí je na něj aplikováno uprostřed ve směru kolmém k jeho délce. Tento test je realizován kvůli lepšímu odhadu skutečného chování výrobku přímo v jeho budoucí aplikaci. Tímto testem se zabývá norma ASTM D638. [2, 13]

### **2.8.8 Absorpce vody**

Absorpce vody je měřena u kompozitních materiálů kvůli sledování jejich korozivní odolnosti. Také je důležitým parametrem při jejich aplikaci v elektrotechnice. Test probíhá jednoduchým ponořením výrobku či testovacího tělíska do vody na 24 hodin. Poté je znovu zvážen a zjištěný rozdíl hmotnosti náleží absorbované vodě. Tímto testem se zabývá norma ASTM D570. [2, 13]

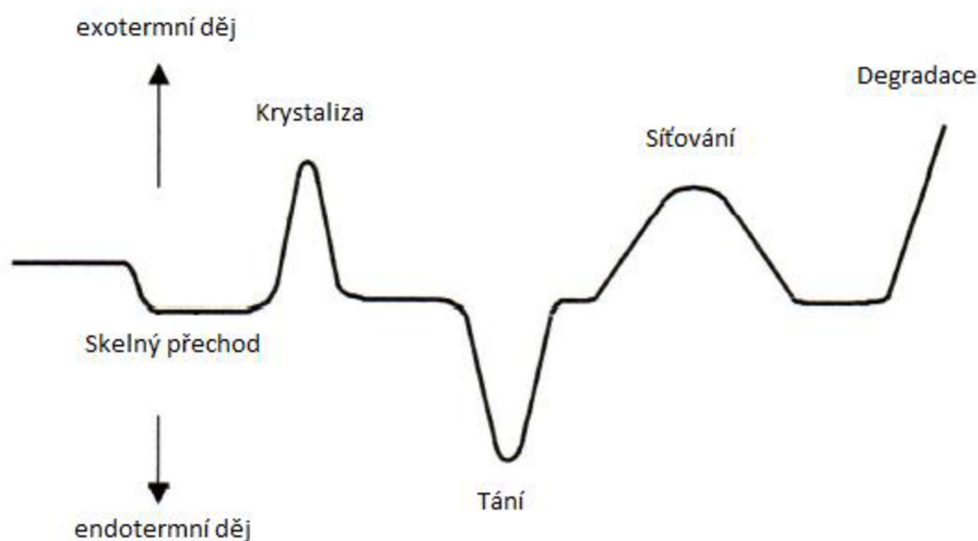
Na všechny tyto testy se vztahuje množství norem. Udávají přesné rozměry testovaných těles, vzdálenosti podpěr, rychlosti zatěžování a další parametry měření. [2, 13]

### **2.8.9 Termická analýza - diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)**

DSC je metodou s širokým použitím. Dá se použít k měření tepelných vlastností vzorků vystavených předem definovaným teplotním programům. Tento program obsahuje definovanou rychlost ohřevu/chlazení, atmosféru, tlak a samozřejmě teplotní rozsah měření.

Vzorek v hliníkové pánvičce o přesné hmotnosti je ohříván/chlazen definovanou rychlostí, stejný proces probíhá také s referenčním materiálem (prázdna pánvička). Signál je získáván kompenzací momentálních rozdílů teplot mezi měřeným vzorkem a referenčním materiálem. Teplo dodané, resp. odebrané, nutné ke kompenzaci teploty, je měřeno a zapisováno v závislosti na čase. Protože jsou používány vzorky o velmi nízké hmotnosti (několik miligramů), množství uvolněného tepla je úměrné elektrické energii spotřebované na zahřátí vzorku (standardu), jde o kalorimetrickou metodu.

Tímto způsobem je DSC schopna analyzovat teploty a tepla tání, skelného přechodu, fázových přeměn. Také stanovení tepelné kapacity vzorku nebo jeho tepelné degradace. Při složitějším nastavení je možno studovat dotvrzení pryskyřic i jejich reakční kinetiku. Právě k měření reakční kinetiky polymerace byla námi DSC analýza využívána. [21, 23]

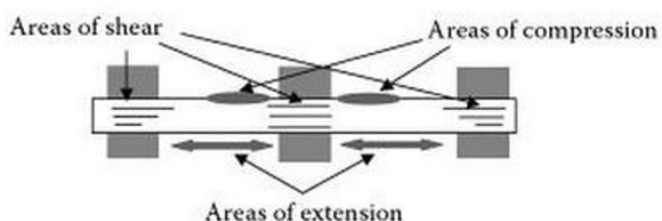


Obrázek 32: Typická křivka DSC [23]

### 2.8.10 Dynamická mechanická analýza (DMA)

DMA začíná být více používána v poli rheologie čili studie materiálové deformace a jeho toku. My DMA používáme k stanovení teploty skelného přechodu testovacího tělesa. S touto testovací metodou se pojí norma ASTM E1640-09.

Uspořádání DMA Dual Cantilever je velice podobné trojbodovému ohybu s tím rozdílem, že testovací těleso je na obou koncích uchycené a v prostřed je na něj periodicky působeno silou středním ramenem, jež je pohyblivé (například frekvence 1 Hz značí jedno prohnutí za sekundu). Toto uchycení se také podílí na vyšším potřebném zatížení k přetížení vzorku, než by tomu bylo u klasického trojbodového ohybu. Testovací těleso je umístěno v pince, ve které je podle daného režimu měněna teplota. Při dosažení teploty skelného přechodu se polymeru výrazně změní mechanické vlastnosti, některé i o několik řádů. Teplota, při které tato změna nastane, je zaznamenána a vyhodnocena jako bod skelného přechodu. [22]



Obrázek 33: Schéma ukotvení vzorku a fotka samotného zařízení DMA - ukotvení Dual Cantilever. [22]

### Určování DMA teploty skelného přechodu - Ztrátový modul (Loss modulus)

Teplota skelného přechodu zjištěná ze ztrátového modulu je určena jako maximum křivky závislosti ztrátového modulu na teplotě. Takto určená teplota skelného přechodu je teplota, při níž polymerní materiál podstupuje největší změnu co se týče pohyblivosti jeho řetězců.

### **Určování DMA teploty skelného přechodu - Elastický modul (Storage modulus)**

Teplota skelného přechodu zjištěná z elastického modulu je stanovena jako z bodu poklesu (on setu) křivky závislosti elastického modulu na teplotě. Takto určená teplota udává informaci, kdy materiál začne ztrácet svoji pevnost, čili teplotu, při níž materiál není schopen vydržet zatížení aniž by se projevila deformace.

### **Určování DMA teploty skelného přechodu - Tan $\delta$**

Teplota skelného přechodu zjištěná z tan  $\delta$  je stanovena jako maximum křivky závislosti tan  $\delta$  na teplotě. Teplota zjištěná tímto způsobem charakterizuje tlumící vlastnosti materiálu.



## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část byla zaměřena na optimalizaci výrobních podmínek na pultruzní lince při výrobě kompozitních materiálů za použití skelných vláken, mastku a epoxidové pryskyřice. Práce se zabývá nalezením vhodných podmínek k výrobě kompozitního profilu z dodané matrice za pomoci dat získaných metodou DSC. Také byly srovnány vlastnosti vyrobených profilů z jednotlivých typů epoxidových matric DMA, Short-beam a ohybovým testem. Rovněž byla testována jejich chemická odolnost a jejich mechanické vlastnosti po vystavení chemickému prostředí.

### 3.1 Metody a zařízení

#### 3.1.1 Laboratorní pultruzní linka

Naše laboratorní pultruzní linka, použitá k získání optimalizačních parametrů, je zmenšeninou klasické průmyslové linky. Skládá se z několika sekcí: zásobníku výztuže, impregnační vany, česla, vytvrzovací formy a odtahového zařízení. Linka je rozdělena na dvě patra. Ve spodním patře se nachází zásobní cívkou s vlákny, v horním patře probíhá samotná pultruze. Části linky, kde dochází ke styku s pryskyřicí, jsou vyrobeny z pozinkované oceli. Tato ocel je chemicky odolná a lehce čistitelná. Rám konstrukce je vyroben z duralu.

Impregnační vana je důležitou součástí pultruzní linky. Vana v námi používané pultruzní lince má trojúhelníkový tvar se zaoblenou spodní hranou. Na dně se nachází ocelové česlo pomáhající lepšímu prosycení vláken. Vana byla obalena PE folií z důvodu lehčího čištění. Z vany do formy jsou naimpregnovaná vlákna tažena přes další česla, která zajišťují vymačkání přebytečné pryskyřice ze smočeného vlákna.

Forma je vyrobena z nástrojové oceli. Dá se rozdělat na dvě poloviny, což umožňuje její čištění. Tyto dvě poloviny jsou k sobě přichyceny čtyřmi vymešovými čepy. Tato forma je ukotvena v ocelové konstrukci a z obou stran obložena celkem čtyřmi vyhřívacími tělesy. Má dvě teplotní zóny, ve kterých je forma opatřena otvory, do nichž se zavádí teplotní čidla. Tato čidla spolu s vyhřívacími tělesy a regulátory udržují ve formě zvolenou teplotu zajišťující vytvrzení profilu. Na vstupu do formy dochází k poslednímu vymačkávání přebytečné pryskyřice, která však tím přijde do kontaktu s vyhřátým čelem formy. Proto tato vymačkaná pryskyřice může a nebo nemusí být vrácena zpět do impregnační vany za pomoci kartonového mostu, obalového v PE folii.

Profil je tažen odtahovým zařízením sestávajícím ze dvou párů ocelových válců potažených neoprenem. Neoprenový potah zvyšuje tření mezi válcem a profilem. Oba válce jsou přes převodovku poháněny elektromotorem umístěným ve spodním patře linky. Motor má několik možných rychlostních stupňů. Pro tažení našich profilů byly použity zejména rychlosti odtahu 0,23 m/min, 0,31 m/min a 0,39 m/min.

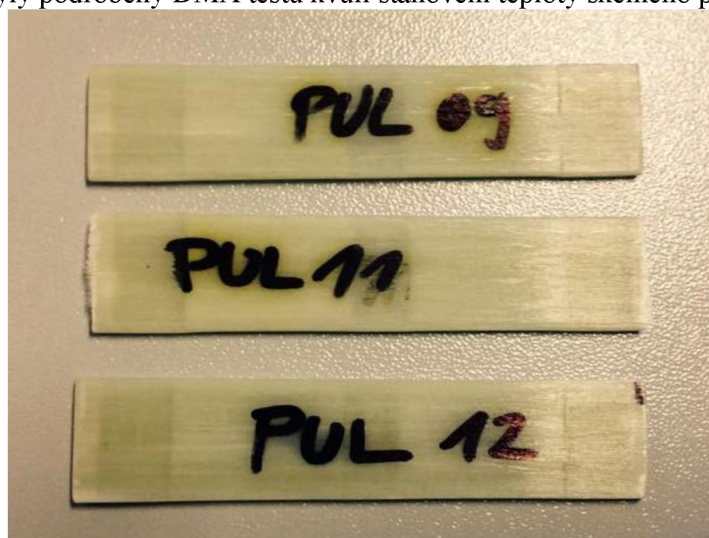
Ocelová konstrukce, na níž je připevněna forma, je usazena na kolejnici, čímž je zajištěna její pohyblivost v ose profilu. Mezi touto konstrukcí a odtahovým zařízením je umístěna siloměrná hlava snímající aktuální sílu odtahu. Odtahová síla by měla dosahovat hodnot od 70 do 100 N. Nižší hodnoty poukazují na pravděpodobné nedoplnění profilu, naopak vyšší síly pravděpodobně způsobí znehodnocení profilu, případně dojde až k zastavení pultruze. Naše laboratorní linka je schopna zvládnout odtahovou sílu v mezích 400 - 500 N.



Obrázek 34: Laboratorní pultruzní linka [7]

### 3.1.2 DMA testy profilů z namíchaných matric PUL 9, PUL 11 a PUL 12

Připravené vzorky byly podrobeny DMA testu kvůli stanovení teploty skelného přechodu.



Obrázek 35: Testovací tělesa připravená k DMA testu

Nastavené parametry při DMA testu:

Rozměry testovacích těles: 35 mm × 12,61 mm × 2,05 mm

Způsob ukotvení: Dual Cantilever

Frekvence: 1 Hz

Amplituda: 5 μm

Teplota konstantní po dobu 3 minut, poté zvyšování teploty rychlostí 3.00 °C/min do dosažení 95,63 °C.

### 3.1.3 DSC testy namíchaných matric PUL 9, PUL 11 a PUL 12

Testu DSC byly podrobeny vzorky matric PUL 9, PUL 10, PUL 11 a PUL 12. Nastavení přístroje bylo následující:

- 1: Equilibrate at 40.00°C
- 2: Isothermal for 1.00 min
- 3: Equilibrate at 170.00°C
- 4: Isothermal for 15.00 min
- 5: Air cool: On

## 3.2 Materiály

### 3.2.1 Skleněná vlákna

Námi připravené kompozitní profily byly zhotoveny z jednosměrně orientované dlouhovláknové výztuže ve formě skleněných vláken. Tato skleněná vlákna byla poskytnuta firmou GDP Koral.

Skleněná vlákna byla vyrobena firmou Taishan Fiberglass. Jsou to skleněné rovingy bez krutu vyhotoveny z E-skla pro aplikaci pultruze nebo navíjení. Vlákna byla apretována pro použití v kompozitu s nenasycenými polyesterovými, vinylesterovými nebo epoxidovými pryskyřicemi procesem silanizace. Námi použitá vlákna měla délkovou hmotnost 2 400 a 4 800 tex.

V námi vyrobených kompozitních profilech jsme dosahovali objemového zlomku skleněné výztuže 0,7 - 0,78. Těchto hodnot bylo dosaženo při použití pěti vláken 4 800 tex a jednoho 2 400 tex. K výpočtu byla použita hodnota hustoty E-skla 2,6 kg/m<sup>3</sup>. Jelikož epoxidové matrice disponují vlastností malého smrštění při vytvrzování, lze použít k výpočtu objemu výztuže v kompozitním profilu jednoduchý vzorec,

$$w = \frac{V_v}{V_f}$$

kde  $V_v$  je objem skleněných vláken a  $V_f$  objem formy.

### 3.2.2 Matrice

Použité epoxidové matrice pro vyhotovení testovacích těles byly poskytnuty firmou LENA CHEMICAL. Přesné složení pryskyřic je součástí firemního tajemství. Avšak dá se předpokládat, že tyto pryskyřice obsahují oligomer epoxidu na bázi bisfenolu A a epichlorhydrinu, separační činidla, katalyzátory, další aditiva, tvrdidla a urychlovače. Jednotlivé pryskyřice použité k přípravě finální receptury se pravděpodobně liší pouze obsahem urychlovačů, což se podepsalo na kinetice vytvrzovací reakce. Námi používané pryskyřice nesly označení PUL 9, PUL 10 a PUL 12.

Matrice byly doručeny ve formě dvou složek, které se těsně před použitím mísily v určeném poměru.

### 3.2.3 Plnivo

Jako plnivo byl použit mastek. Mastek díky své tvrdosti a lupenité či šupinaté struktuře slouží jako lubrikant, jež se kladně podepsal na snížení odtahové síly při odtahu profilu. Jeho použitím se zlepšila pevnost, teplotní odolnost a odpor proti tečení a smrštění. Mastek také snižuje pórovitost materiálu, čímž příznivě působí proti nasákavosti materiálu ve vodě. Nevýhodou jeho použití je však snížení houževnatosti a tažnosti. Je levný a dobře dostupný, což je esenciální pro průmyslové využití každé suroviny.

## 3.3 Optimalizace receptury matrice

Při míchání naší matrice jsme nevycházeli z žádných předem osvědčených receptur, proto bylo nutno přijít na kompletně celou recepturu metodou pokus omyl. Jednalo se zejména o použité plnivo a objem výztuže. Testy byly prováděny s vápencem a mastkem. Profily, kde byl použit vápenc, neměly

kvalitní povrch a jejich odtahová síla byla příliš velká, proto byl vápenec jako plnivo zavrhnut. Dále bylo pracováno s mastkem. Jak již bylo zmíněno výše, mastek použitý ve formě plniva působí jako lubrikant. Použití mastku se výrazně projevilo snížením odtahové síly při pultruzi. Mastek se tedy osvědčil, dále bylo potřeba najít jeho ideální hmotnostní zastoupení v matrici. Po několika testech bylo stanoveno jeho ideální zastoupení v matrici na 10 hm%.

Tabulka 2: Přesné receptury matric, nastavené parametry pultruzní linky a naměřená odtahová síla pro každou pultruzi

Označení matrice	Číslo experimentu	Odtahové rychlosti [m·min <sup>-1</sup> ]	Počet vláken		Plnivo [hm. %]		Teploty v zónách [°C]		Odtahová síla [N]	Poznámky
			4800 tex	2400 tex	Mastek	Vápenec	Vstupní	Výstupní		
PUL 9	1	0,23	5	1	0	0	160	170	200	kvalitní profil, nízká rychlost odtahu
		0,31							280	kvalitní profil, nízká rychlost odtahu
		0,39							-	nedotvrzený profil
PUL 10	1	0,23	5	1	0	0	160	170	300	kvalitní profil, nízká rychlost odtahu
		0,31							450	kvalitní profil, nízká rychlost odtahu
		0,39							-	zapečený profil
PUL 11	1	0,23	5	1	10	0	160	170	-	Ani jedna rychlost nefungovala z důvodu zaplnění vytvrzovací hlavy. Přeplnění způsobeno přidavkem mastku.
		0,31							-	
		0,39							-	
	2	5	0	10	0	170	160	120-190	kvalitní profil, nízká rychlost odtahu	
								0,31	120-190	kvalitní profil, malá rychlost
								0,39	190	nedotvrzený profil
	3	5	0	20	0	170	160	-	Zvýšení množství mastku přeplnilo vytvrzovací hlavu. Profil se zapekl.	
								0,31		-
								0,39		-

Tabulka 3: Přesné receptury matric, nastavené parametry pultruzní linky a naměřená odtahová síla pro každou pultruzi

Označení matrice	Číslo experimentu	Odtahové rychlosti [m·min <sup>-1</sup> ]	Počet vláken		Plnivo [hm. %]		Teploty v zónách [°C]		Odtahová síla [N]	Poznámky
			4800 tex	2400 tex	Mastek	Vápenec	Vstupní	Výstupní		
PUL 12	1	0,23	5	0	10	0	165	160	350	nedotvrzený profil
		0,31							100	nedotvrzený profil
		0,39							-	-
	2	0,23	5	0	10	0	170	170	60	nedotvrzený profil, nízká kvalita povrchu
		0,31							60	
		0,39							60	
	3	0,31	5	0	10	0	180	180	60	nedotvrzený profil
		0,39							60	gelový charakter profilu
		0,47							60	gelový charakter profilu
	4	0,31	5	0	10	0	170	160	-	Kontinuální zvyšování odtahové síly až do zatuhnutí vzorku ve vytvrzovací hlavici.
		0,39							-	
		0,47							-	
	5	0,31	5	0	10	0	170	160	-	Nalezení optimalizace pro PUL 12: kvalitní profil s odtahovou rychlostí dostatečnou průmyslové výrobě.
		0,39							80	
		0,47							-	
	6	0,31	5	0	0	10	170	160	-	Vápenec se projevil zvýšením odtahové síly a nekvalitním povrchem profilu.
		0,39							390	
		0,47							-	

## **4 VÝSLEDKY**

### **4.1 Záznamy jednotlivých experimentů**

#### **4.1.1 PUL 9**

Matrice PUL 9 byla pultrudována pouze jednou, a to za podmínek uvedených v Tabulka 2.

Profil byl tažen postupně třemi rychlostmi, 0,23; 0,31 a 0,39 m/min. Při rychlosti odtahu 0,23 m/min byla hodnota odtahové síly ustálena na hodnotě 200 N, při rychlosti 0,31 m/min na 280 N. Při těchto rychlostech byl profil dobře vytvrzený a jeho povrch se zdál kvalitní. Při zvýšení odtahové rychlosti na hodnotu 0,39 m/min již profil nebyl dotvrzen a nedržel tvar.

#### **Zhodnocení práce s PUL 9**

I přes kvalitu profilu odtahového na prvních dvou rychlostech nelze tuto matici použít pro průmyslovou výrobu. Průmyslová výroba potřebuje alespoň rychlost 0,39 m/min a také odtahová síla této matrice je příliš velká. PUL 9 má z matic, které jsme použili nejpomalejší reakční kinetiku, což lze názorně vidět na grafu z DSC, kde je uvedeno srovnání jednotlivých pryskyřic.

Jelikož nám nevyhovuje rychlost odtahu, je nutno najít pryskyřici s vyšší rychlostí reakce, proto nám byla vytvořena a poslána matrice s označením PUL 10.

#### **4.1.2 PUL 10**

Matrice PUL 10 byla pultrudována také pouze jednou, a to za podmínek uvedených v Tabulka 2.

Profil byl tažen postupně třemi rychlostmi, 0,23; 0,31 a 0,39 m/min. Při rychlosti odtahu 0,23 m/min byla odtahová síla rovna 300 N, při 0,31 m/min 450 N a při zvýšení rychlosti na 0,39 m/min došlo k zapečení profilu ve vytvrzovací hlavě a pultruze musela být přerušena.

#### **Zhodnocení práce s PUL 10**

Rychlost odtahu je stále nízká a navíc došlo ke zvýšení síly odtahu vzhledem k PUL 9. PUL 10 byla vyloučena z možnosti dalšího použití. Podle DSC grafu lze konstatovat, že její kinetika je téměř shodná s pryskyřicí PUL 9.

#### **4.1.3 PUL 11**

Matrice PUL 11 byla pultrudována třikrát, a to za podmínek uvedených v Tabulka 2.

#### **První pultruze PUL 11**

Při prvním experimentu došlo k okamžitému přeplnění vytvrzovací hlavy a následnému zapečení profilu. Důvodem přeplnění byla skutečnost, že k matici bylo přidáno 10 hm.% mastku.

#### **Druhá pultruze PUL 11**

Na rozdíl od prvního experimentu byly vyměněny teplotní zóny. Na vstupní zóně byla nastavena teplota 170 °C a na výstupní 160 °C. Problém s přeplněním vytvrzovací hlavy byl vyřešen vyjmutím jednoho 2400 tex vlákna.

Pultruze byla provedena při rychlostech 0,23; 0,31 a 0,39 m/min. Při rychlostech 0,23 a 0,31 m/min se odtahová síla pohybovala v rozmezí 120 - 190 N. Profil byl dobře vytvrzen a měl kvalitní povrch.

Z těchto výsledků lze pozorovat, že výměna teplotních zón a použití masku se kladně projevilo na snížení odtahové síly.

### **Třetí pultruze PUL 11**

Rozdíl mezi třetím a druhým experimentem spočívá ve zvýšení hmotnostního zlomku masku v matrici na 20 hm.%.

Pultruze byla provedena pouze rychlostí 0,23 m/min. Došlo k kontinuálnímu růstu odtahové síly až do bodu zatuhnutí profilu ve formě.

Z těchto výsledků lze pozorovat, že 20 hm.% masku již způsobilo přeplnění formy, proto byl hmotnostní zlomek masku optimalizován na 10 hm.%.

### **Zhodnocení práce s PUL 11**

Matrice s označením PUL 11 měla rychlejší kinetiku chemické reakce než PUL 9, jak také dokazuje DSC diagram. I přes to, že je rychlejší, je stále na použití v průmyslu pomalá, proto bylo nutno si vyžádat matrici ještě rychlejší - PUL 12. Dále bylo v této sérii experimentů zjištěno, že maska se příznivě podepisuje na odtahové síle, když je obsažen ve správném hmotnostním zastoupení.

#### **4.1.4 PUL 12**

Matrice připravená z EPO 12 byla pultrudována šestkrát, a to za podmínek uvedených v Tabulka 3.

##### **První pultruze PUL 12**

První pultruze probíhala za nastavení teplotních zón na hodnoty 165 a 160 °C. Profil byl tažen rychlostí 0,31 m/min a odtahová síla dosahovala 350 N. Profil nebyl kvalitní. Při zkoušce zvýšení odtahové rychlosti na 0,39 m/min již nebyl profil dotvrzen.

##### **Druhá pultruze PUL 12**

Druhá pultruze probíhala za nastavení teplotních zón na hodnoty 170 a 170 °C. Profil byl tažen rychlostí 0,31; 0,39 a 0,47 m/min a odtahová síla byla ustálena na hodnotě 60 N. Profil nebyl dotvrzen a povrch nebyl kvalitní.

##### **Třetí pultruze PUL 12**

Třetí pultruze probíhala za nastavení teplotních zón na hodnoty 180 a 180 °C. Profil byl tažen rychlostí 0,31; 0,39 a 0,47 m/min. Za nejnižší rychlosti byl profil značně nedotvrzen, za rychlostí vyšších měl profil gelovou povahu.

##### **Čtvrtá pultruze PUL 12**

Čtvrtá pultruze probíhala za nastavení teplotních zón na hodnoty 170 a 160 °C. Profil byl tažen rychlostí 0,31 m/min a okamžitě po nájezdu do vytvrzovací hlavy zatuhl. Pultruze byla odstavena.

##### **Pátá pultruze PUL 12**

Pátá pultruze probíhala za nastavení teplotních zón na hodnoty 170 a 160 °C. Profil byl tažen rychlostí 0,39 m/min, při které vykazoval odtahovou sílu konstantních 80 N. Profil byl dobře vytvrzen a jeho povrch byl kvalitní.



## Šestá pultruze PUL 12

Šestá pultruze probíhala za nastavení teplotních zón na hodnoty 170 a 160 °C. Na rozdíl od ostatních experimentů s PUL 12 byl mastek vyměněn za vápenec. Profil byl tažen rychlostí 0,39 m/min, při které vykazoval odtahovou sílu konstantních 390 N. Vápenec se projevil velkou odtahovou silou a nekvalitním povrchem profilu.

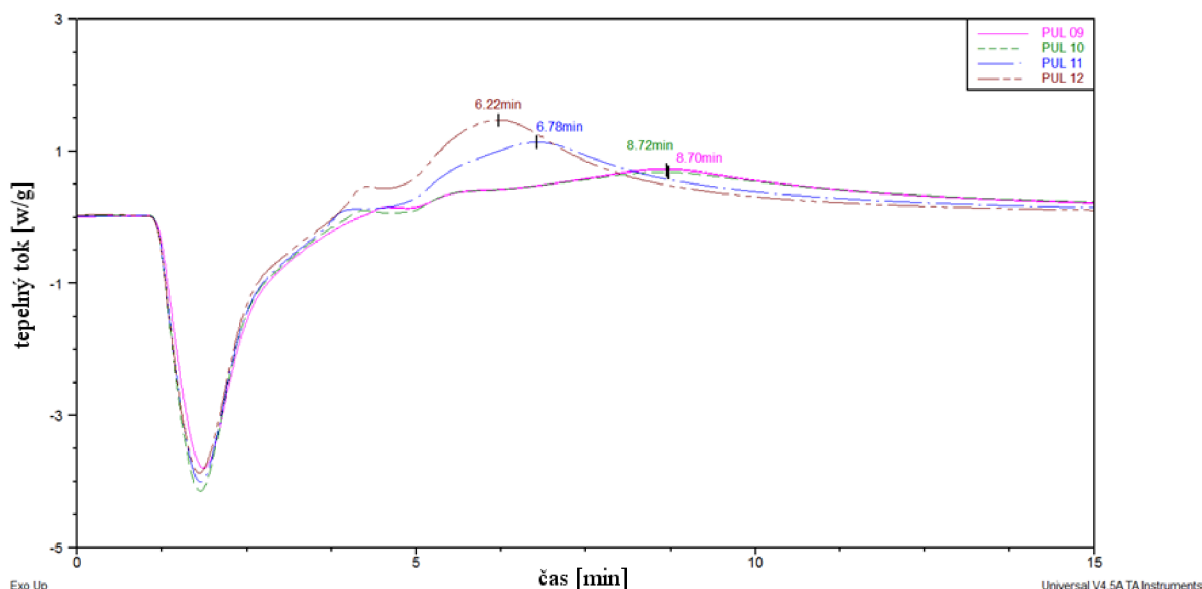
## Zhodnocení práce s PUL 12

Matrice s označením PUL 12 byla jediná matrice, která svou rychlostí reakce je schopna být tažena rychlostí 0,39 m/min, což je rychlost použitelná v průmyslové výrobě. Bylo pro ni zjištěno optimální množství rovingů a plniva, také nastavení teplotních zón a rychlosti odtahu. Tato receptura byla otestována na průmyslové lince ve firmě GDP Koral Tišnov.

## 4.2 DSC testy namíchaných matric

Tabulka 4: Navážky jednotlivých matric na DSC test

	PUL 9	PUL 10	PUL 11	PUL 12
Navážka [mg]	21,00	8,30	12,60	11,10



Obrázek 36: DSC graf srovnání kinetických vlastností jednotlivých matric.

Data byla zpracována softwarem Universal Analysis 2000. Získaný srovnávací graf viz Obrázek 36.

Z grafu lze názorně pozorovat rozdíly v rychlostech reakce jednotlivých matric. Jako výpovědní hodnota bylo vzato maximum každé křivky, které odpovídá reakční době. Tato reakční doba je nadepsána nad odpovídajícími píky. Tento pík ukazuje, kdy daná reakce dosáhne svého maxima. Rychlejší matrice dosáhne svého maxima za kratší čas než matrice pomalejší, proto je její pík lokalizován více vlevo.

Nejrychlejší matricí byla vyhodnocena matrice s označením PUL 12, kterou následovala PUL 11. PUL 10 a PUL 9 vykazovaly téměř shodný průběh.

## 4.3 Diskuse výsledků - optimalizace nastavení pultruzní linky

Bylo zjištěno, že na zmenšení odtahové síly při pultruzi má velký vliv použití a hmotnostní obsah mastku v matrici. Jeho ideální hmotnostní obsah byl stanoven na 10 hm.%.

Další, patrně nejvýznamnější, faktor byl v nastavení a uspořádání teplotních zón. Epoxid díky své výborné adhezi téměř ke všem materiálům působí v pultruzi velké potíže svým přilepením na stěnu formy, čímž způsobí zastavení celé linky. Bylo tudíž nutno nalézt takové nastavení, kdy epoxid nestihl přilnout na velký povrch formy, což by vedlo k zvýšení odtahové síly. Tento problém byl vyřešen nastavením vyšší teploty na vstupní zóně, což způsobilo, že vnější vrstvy profilu byly vytvrzeny již v první části formy. Druhá teplotní zóna byla nastavena na nižší teplotu, tato teplota měla již pouze dodávat profilu dostatek energie k tomu, aby polymerace dospěla do takového stupně konverze, kdy vzniklý profil dosahoval dostatečných kvalit.

Dalším faktorem byla odtahová rychlost. Odtahovou rychlost bylo nutno zvolit takovou, aby se profil nestihl zapéct na stěně formy, ale zároveň takovou, aby povrch profilu dosahoval požadovaných kvalit.

Všech těchto podmínek bylo dosaženo při použití matrice s označením PUL 12 obsahující 10 hm.% mastku. Teplotní zóny byly nastaveny na 170 a 160 °C. Jako výztuž bylo použito 5 skelných vláken o délkové hmotnosti 4800 tex. Profil byl tažen rychlostí 0,39 m/min při konstantní odtahové síle 80 N.

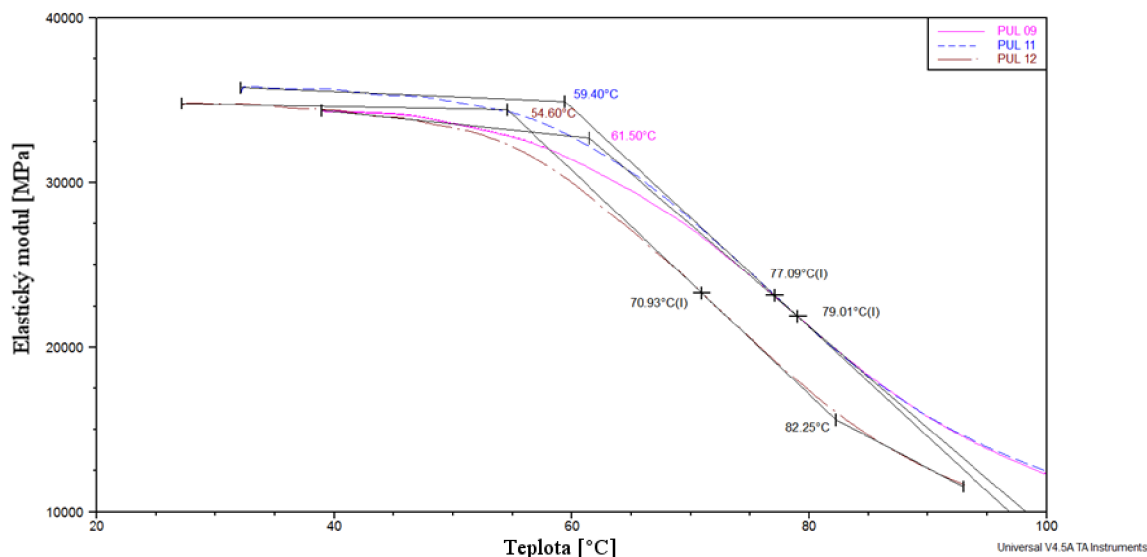
#### 4.4 Výsledky DMA testů z namíchaných matric PUL 9, PUL 11 a PUL 12

Data byla zpracována softwarem Universal Analysis 2000. Získané grafy jsou uvedeny níže.

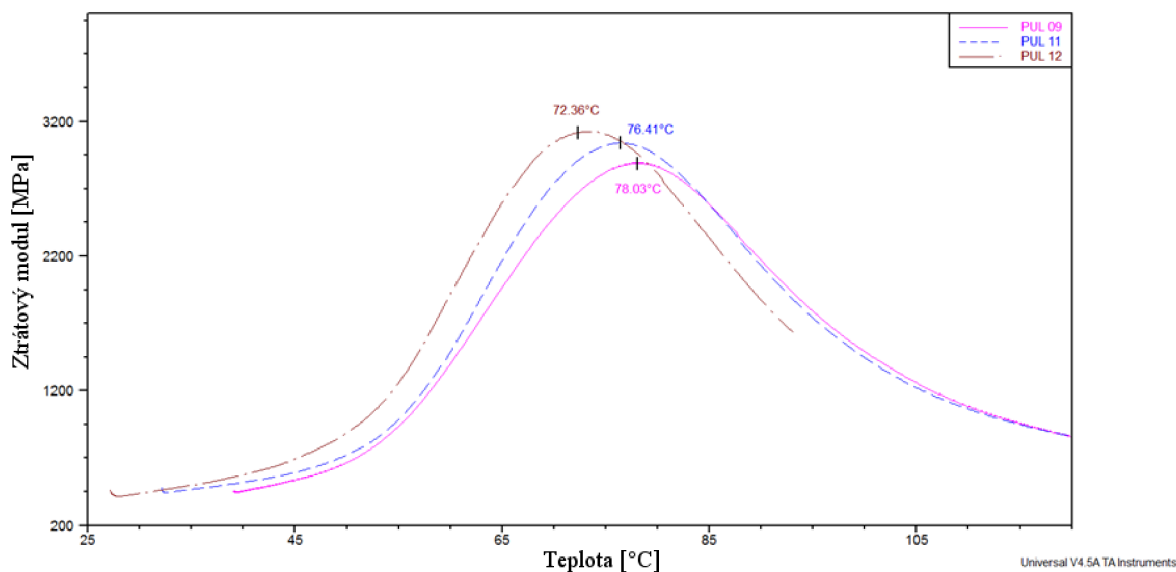
pomalejší reakce, vyšší sesítení, vyšší teplota skelného přechodu

Tabulka 5: Přehled zjištěných teplot skelného přechodu

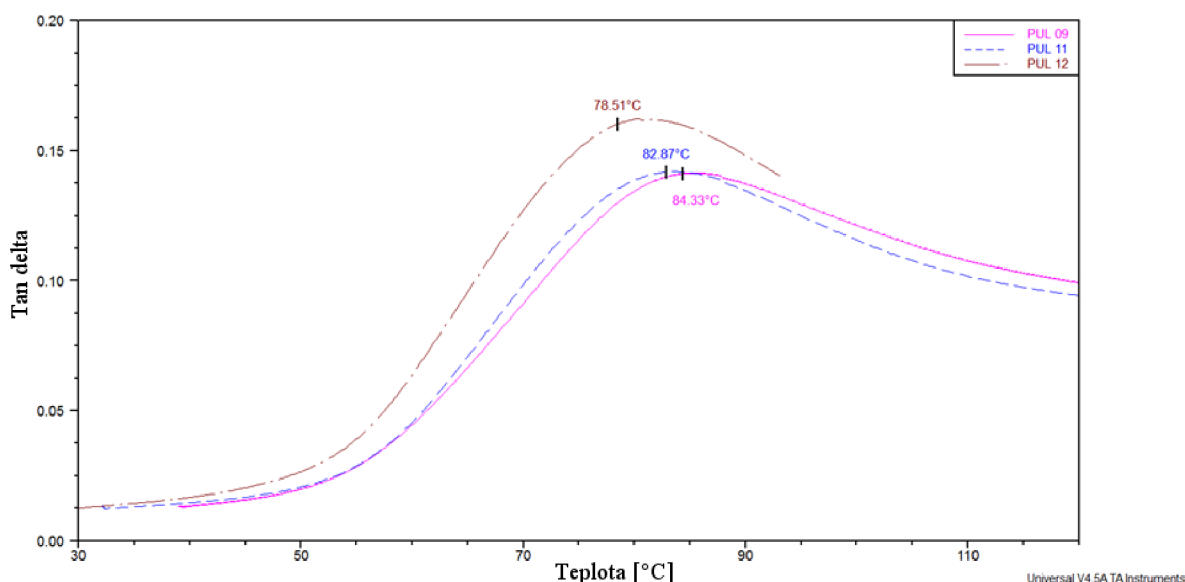
Způsob vyhodnocení	Zjištěná teplota skelného přechodu [°C]		
	PUL 9	PUL 11	PUL 12
Storage Modulus	61,5	59,4	54,6
Loss Modulus	78,03	76,41	72,36
Tan Delta	84,33	82,87	78,51



Obrázek 37: Graf DMA - srovnání teplot skelného přechodu kompozitních profilů z různých matric pomocí elastického modulu.



Obrázek 38: Graf DMA - srovnání teplot skelného přechodu kompozitních profilů z různých matic pomocí ztrátového modulu.



Obrázek 39: Graf DMA - srovnání teplot skelného přechodu kompozitních profilů z různých matic pomocí Tan Delta.

#### 4.5 Diskuse výsledků - srovnání DSC a DMA výsledků

Z naměřených výsledků plyne, že matrice s pomalejší reakcí dosahuje vyšších teplot skelného přechodu než matrice s kinetikou rychlejší. Teplota skelného přechodu je teplota, při níž polymer razantně změní své mechanické vlastnosti. Tato teplota je ovlivněna stupněm sesítění v polymeru, tudíž na polymeru s nižším stupněm sesítění se lépe (čili při nižších teplotách) projeví změna měřené vlastnosti. Podle této teorie se dá odhadovat, že profil připravený z matrice s označením PUL 9 měl nejvyšší stupeň sesítění, protože jeho teplota skelného přechodu byla nejvyšší, zároveň však šlo o matrici s nejpomalejší reakční kinetikou. Tohoto bylo zřejmě dosaženo tak, že aby byl pultruzí získán kvalitní profil z PUL 9, musel být odtážen na nižší rychlost, tím pádem měl na své vytvrzení více času, což se projevilo v jeho konverzi, resp. na jeho stupni sesítění.

Obdobnou otázkou projevu stupně sesítní na teplotě skelného přechodu se zabývá odborný článek "Glass transition temperature as a function of conversion in thermosetting polymers" uvedený v použité literatuře pod pořadovým číslem 25. Autor zde uvádí, že ke zvýšení teploty skelného přechodu dochází kvůli vyššímu stupni sesítní, resp. poklesu koncentrace volných konců molekuly polymeru. [25]

## 5 ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo optimalizovat nastavení pultruzní linky pro výrobu kompozitních profilů s epoxidovou pryskyřicí jako matricí. Teoretická část byla zaměřena zejména na zmapování materiálů, z nichž jsou v současnosti kompozitní materiály vyráběny, výrobních metod, jimiž jsou vyráběny a na testovací metody, které jsou používány ke zkoumání jak vlastností výrobku, tak surovin, z nichž je vyroben.

Experimentální část byla zaměřena na optimalizaci nastavení pultruzní linky pro několik matric na bázi epoxidové pryskyřice. Pro orientační nastavení teplotních zón byla použita DSC analýza matrice. Bylo úspěšně dosaženo optimalizace s matricí nesoucí označení PUL 12. Optimálních podmínek výrobního procesu a vlastností profilu bylo dosaženo při odtahové rychlosti 0,39 m/min, jež vyhovovala průmyslovým nárokům. Výrobní proces byl proveden s matricí PUL 12 obsahující 10 hm.% mastku. Nastavení teplotních zón bylo 170 °C na vstupní a 160 °C na výstupní zóně. Odtahová síla při výrobě profilu byla ustálena na hodnotě 80 N.

Dalším bodem experimentální části bylo zjištění teploty skelného přechodu profilů vyrobených z jednotlivých matric metodou DMA.

Výsledkem této bakalářské práce je optimalizace pultruzní linky při použití epoxidové pryskyřice, což je velký úspěch, protože mnoho firem epoxid zpracovávat pultruzí zatím neumí. Jelikož už jsme schopni profil vyrobit, do budoucna se naskytá možnost tento profil testovat a následně se snažit jeho vlastnosti zlepšovat. Jelikož námi použitá epoxidová pryskyřice byla dodána firmou LENA CHEMICAL, její přesné složení podléhá obchodnímu tajemství. Epoxidových pryskyřic a jejich tvrdidel je celá řada, tudíž rozmanitost vlastností různých kombinací pryskyřice s tvrdidlem je obrovská.

Výsledkem této bakalářské práce je výrobní postup sklovláknového kompozitu na bázi epoxidové matrice včetně parametrů procesu výroby pultruzí, jež byl z laboratorní linky úspěšně převeden do výroby v podniku GDP Koral. Zde byly vyrobeny testovací profily včetně standardu z polyesterové matrice. Oba vzorky byly podrobeny v rámci jiné bakalářské práce testům mechanických vlastností a chemické odolnosti. Optimalizace pultruzní linky při použití epoxidové pryskyřice je velkým úspěchem, protože mnoho firem epoxid zpracovávat pultruzí neumí právě z důvodu problémů se zalepováním matrice ve formě. Do budoucna se tak naskytá možnost vyvíjený profil dále testovat a následně se snažit jeho vlastnosti zlepšovat, zejména s ohledem na relativně nízkou teplotu skelného přechodu okolo 70 °C [24]. Námi použitá epoxidová pryskyřice byla dodána firmou LENA CHEMICAL, její přesné složení podléhá na základě uzavřené smlouvy obchodnímu tajemství.

## 6 POUŽITÁ LITERATURA

1. STARR, Trevor F. *Pultrusion for Engineers*. Boca Raton: CRC Press, 2000, 303 s. ISBN 08-493-0843-7.
2. JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Brno: VUT, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
3. HULL, D. *An introduction to composite materials*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996, 326 s. ISBN 05-213-8855-4.
4. EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009, 351 s. ISBN 978-80-86960-29-6.
5. FINK, Johannes Karl. *Reactive polymers fundamentals and applications: a concise guide to industrial polymers*. Norwich, NY: William Andrew Pub., c2005, xxiv, 770 s. ISBN 08-155-1515-4.
6. JANEČEK, P. *Vliv povrchových úprav skleněných vláken na mechanickou odezvu GF/polyester kompozitu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 73 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
7. HAHN, F. *Kompozity na bázi přírodních vláken*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 64 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Radek Příkrýl, Ph.D.
8. CHUNG, Deborah D. *Carbon fiber composites*. Boston: Butterworth-Heinemann, c1994, x, 215 p. ISBN 07-506-9169-7.
9. *Progress in Polymer Science* [online]. 2012, vol. 37, issue 11 [cit. 2014-11-13]. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670012000391>
10. BALTAZAR-Y-JIMENEZ, A. a M. SAIN. Natural fibres for automotive applications. *Handbook of Natural Fibres* [online]. Elsevier, 2012, s. 219 [cit. 2014-11-13]. DOI: 10.1533/9780857095510.2.219. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781845696986500073>
11. DUPONT. *DuPont: Kevlar® Brand* [online]. 2014 [cit. 2014-11-13]. Dostupné z: <http://www.dupont.com/>
12. DAS, Edited by R. Alagirusamy and A. *Technical textile yarns: industrial and medical applications*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2010. ISBN 978-184-5695-491.
13. KNOB, A. *Vláknové výztuže pro polymerní kompozity*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 48 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
14. KOŘÍNEK, Z. *Technologie* [online]. Volny.cz. [cit. 2012-11-15]. Dostupné z: <http://www.volny.cz/zkorinek/technologie.pdf>
15. BAČOVSKÝ, M. *Použití kompozitních materiálů v automobilovém průmyslu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 57 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Pavel Ramík.
16. NUPLEX INDUSTRIES LTD. *Nuplex* [online]. 2014 [cit. 2014-11-15]. Dostupné z: [www.nuplex.com](http://www.nuplex.com)
17. MEYER, Raymond W. *Handbook of pultrusion technology*. New York: Chapman and Hall, 1985, xi, 180 p. ISBN 04-120-0761-4.
18. RAJU S. DAVE, Raju S. Alfred C a With contributions from F. Abrams ... [et]. AL]. *Processing of composites*. München: Hanser, 1999. ISBN 34-461-8044-3.
19. MARTIN PULTRUSION GROUP, Inc. *Martin Pultrusion Group* [online]. 2009 [cit. 2014-11-16]. Dostupné z: <http://www.martinpultrusion.com/>
20. XIE, Yanjun, Callum A.S. HILL, Zefang XIAO, Holger MILITZ a Carsten MAI. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A*:

- Applied Science and Manufacturing* [online]. 2010, vol. 41, issue 7, s. 806-819 [cit. 2014-12-31]. DOI: 10.1016/j.compositesa.2010.03.005.  
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X10000850>
21. KUČEŘÍK, Jiří. Termická analýza – Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC). *CHEMPOINT* [online]. 2011 [cit. 2015-03-09].  
Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-2>
22. MENARD, Kevin P. *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*. 2. vyd. Boca Raton: CRC Press, 1999, 208 s. ISBN 08-493-8688-8. Dostupné z: [https://www.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=qdd7mYa7ZdEC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Dynamic+Mechanical+Analysis:+A+Practical+Introduction&ots=j1jFfh6Bd0&sig=qRCn3nHSJvr3eRvBYhN19lm8fo4&redir\\_esc=y#v=onepage&q=Dynamic%20Mechanical%20Analysis%3A%20A%20Practical%20Introdu](https://www.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=qdd7mYa7ZdEC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Dynamic+Mechanical+Analysis:+A+Practical+Introduction&ots=j1jFfh6Bd0&sig=qRCn3nHSJvr3eRvBYhN19lm8fo4&redir_esc=y#v=onepage&q=Dynamic%20Mechanical%20Analysis%3A%20A%20Practical%20Introdu)
23. DLABAJOVÁ, S. *Teplota skelného přechodu reaktoplastů*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2006. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Hrbáček.
24. HULJAK, P. *Vlastnosti pultrudovaných kompozitů na bázi epoxidových matric*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 65 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.
25. HALE, Arturo, Christopher W. MACOSKO a Harvey E. BAIR. Glass transition temperature as a function of conversion in thermosetting polymers. *Macromolecules*. 1991, vol. 24, issue 9, s. 2610-2621. DOI: 10.1021/ma00009a072.  
Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00009a072>

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

DMA	Dynamická mechanická analýza
DSC	Diferenční kompenzační kalorimetrie
EP	Epoxidová pryskyřice
FRC	Kompozity s vláknitou výztuží
ILSS	Interlaminární smyková pevnost
PC	Polykarbonát
PE	Polyethylen
PET	Polyethylen tereftalát
PP	Polypropylen
PR	Fenolická pryskyřice
PS	Polystyren
RTM	Lisování se vstříkem do formy
UFS	Pevnost v ohybu
UP	Nenasycená polyesterová pryskyřice
VE	Vinylesterová pryskyřice
$V_f$	objem formy
$V_v$	objem skleněných vláken ve formě
$w$	objemový zlomek výztuže