

The Brave may not live forever – but the cautious do not live at all!

Z knihy Byznys v plné nahotě od Richarda Bransona

Úvodem bych chtěl poděkovat svému školiteli docentu Antonínu Blahovi za jeho podněty a rady v průběhu studia, Doc. Dr. Ing. Vladimíru Pavlínkovi, za pomoc v závěrečné fázi práce a Ing. Martinu Ederovi a mým kolegům z 5M s.r.o. za jejich konzultace k praktickému aspektu problému. Dále chci poděkovat mé kolegyni Ing. Simoně Tomanové za pomoc při měřeních, stejně jako Mirkovi Halovi, Miroslavu Sovadinovi, Martinu Kovářovi, Tereze Paternové a Markétě Červinkové a kolegovi Martinu Nedbálkovi, kteří přispěli ke shromáždění dat v rámci svých diplomových či studentských prací. V neposlední řadě bych chtěl vyjádřit vděčnost pracovníkům institucí UMCH, LU VUT, Reflex, USMH a mnohých dalších, ve kterých jsem byl díky vzájemné spolupráci při řešení projektů schopen načerpat své současné zkušenosti zúročené i v této práci. Zvláštní poděkování patří Ing. Petrovi Chalupovi, Ph.D. za jeho obětavou a neocenitelnou pomoc při matematickém modelování publikovaném v této práci.

Závěrem bych zvlášť rád poděkoval rodičům za jejich podporu a pochopení, jak během celého studia, tak i v průběhu vzniku této práce.

Ve Zlíně dne 19.06.2011

Richard Pavlica



## Abstrakt

Smyslem dizertační práce bylo navrhnout a validovat matematicky model pro simulaci technologie pultruze. V teoretické části práce jsou shrnuty matematické modely sdílení tepla při výrobě kompozitů pultruzí a je zde také uvedena nezbytná teorie vytvrzování reaktoplastů a s tím spojené změny vlastností polymerní matrice kompozitů. Dle definovaných cílů práce pak byla naměřena základní vstupní data pro matematické smodelování. Byl navržen matematický model, který byl otestován v rámci laboratoře a po nalezené dobré shodě s experimentálními daty pak aplikován na technologii pultruze. Matematické modelování pultruze a naměřená data na pultruzní lince byla porovnána a diskutována. Zároveň byl vyhodnocen přínos dielektrické analýzy pro monitoring kvality pultruzně tažených profilů.

## Abstract

Currently used mathematic model for simulation of thermal transmittance during pultrusion process are sum up in the doctoral thesis. There is also shortly summarized theory of thermoset curing and their properties changes during curing process. There are described methods of measurement and evaluation of thermoset kinetics of curing process. Mathematic model for pultrusion was elicited and validated in lab scale. Finally was mathematic simulation compared with measured data at pultrusion line and results were discussed. Dielectric analysis contribution to the pultrusion process monitoring was also evaluated.

## Klíčová slova:

Sdílení tepla, kompozit, kinetika vytvrzování, pultruze

## Key Words:

Thermal transmittance, composite, curing kinetics, pultusion

# OBSAH

<b>A. SEZNAM ILUSTRACÍ A SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>7</b>
<b>B. SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK.....</b>	<b>13</b>
<b>1 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY</b>	<b>18</b>
1.1 Význam sdílení tepla při výrobě kompozitů.....	18
1.2 Kompozity .....	19
1.2.1 Obecná charakteristika.....	19
1.2.2 Používané materiály pro výrobu kompozitů .....	19
1.2.2.1 Vyztužovací materiály.....	20
1.2.2.2 Polymerní matrice.....	21
1.3 Pultruze.....	23
1.3.1 Popis technologie.....	23
1.3.2 Matematické modely sdílení tepla při pultruzi.....	27
1.3.2.1 Základní matematický model .....	27
1.3.2.2 Konkrétní příklady.....	29
1.4 Vytvrzování reaktoplastů .....	31
1.4.1 Mechanismus vytvrzování nenasyčených polyesterů.....	31
1.4.2 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) .....	35
1.4.2.1 Izotermní kinetická analýza.....	37
1.4.2.2 Dynamická kinetická analýza.....	39
1.4.3 Dielektrická analýza.....	40
1.4.4 Ostatní metody .....	40
1.5 Změny vlastností kompozitu během vytvrzování.....	41
1.5.1 Teplota skelného přechodu.....	41
1.5.2 Koeficient teplotní roztažnosti.....	42
1.5.3 Tepelná kapacita.....	45
1.5.4 Hustota.....	47
1.5.5 Tepelná vodivost .....	47
1.5.6 Mechanické vlastnosti .....	48
1.5.7 Objemové změny.....	49
<b>2 CÍL PRÁCE .....</b>	<b>51</b>
<b>3 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ.....</b>	<b>52</b>
3.1 Použité materiály .....	52
3.1.1 Nenasycená polyesterová pryskyřice.....	52
3.1.2 Iniciátory .....	52
3.1.3 Ostatní složky a aditiva .....	53
3.2 Použité metody měření.....	54
3.2.1 Určení reaktivity UP pryskyřic na základě normy ISO 584 .....	54

3.2.2 DSC analýza.....	56
3.2.3 Dilatometrie .....	57
3.2.3.1 Popis laboratorního měření .....	57
3.2.3.2 Vyhodnocení výsledků objemové roztažnosti na laboratorním zařízení .....	58
3.2.3.3 Měření smrštění na pultruzně tažených profilech.....	59
3.2.4 Dielektrická analýza .....	59
3.2.4.1 Laboratorní měření.....	59
3.2.4.2 Poloprovozní experimenty dielektrickou analýzou .....	59
3.2.5 Měření tepelné vodivosti.....	60
3.2.5.1 Fitchova metoda .....	60
3.2.5.2 Nestacionární metoda .....	65
3.2.5.2.1 Popis metody .....	65
3.2.5.2.1 Grafické vyhodnocení .....	68
3.2.6 Scanovací elektronová mikroskopie SEM .....	69
3.3 Příprava směsí.....	70
3.4 Příprava vzorků .....	71
3.4.1 Měření reaktivity UP pryskyřic.....	71
3.4.2 Dilatometrie .....	71
3.4.3 Scanovací elektronová mikroskopie.....	72
3.4.4 Tepelná vodivost.....	72
<b>4 HLAVNÍ VÝSLEDKY PRÁCE .....</b>	<b>74</b>
4.1 Výsledky měření reaktivity UP při různých teplotách lázně a velikosti vzorku .....	74
4.2 Měření kinetiky reakce pomocí DSC .....	78
4.2.1 Termogramy a reakční tepla.....	78
4.2.2 Izotermní analýza.....	83
4.2.2.1 Izotermní stupeň konverze a rychlost reakce .....	83
4.2.3 Autokatalytický model.....	86
4.2.3.1 Model $da/dt = k(1-a)^n \alpha m$ .....	86
4.2.3.2 Model $da/dt = (k_1 - k_2 \alpha m)(1-a)^n$ .....	90
4.3 Měření kinetiky reakce pomocí dielektrické analýzy a srovnání s DSC.....	96
4.4 Dilatometrická měření UP .....	98
4.4.1 Měření smrštění UP .....	98
4.4.1.1 Laboratorní měření smrštění UP pryskyřice .....	98
4.4.1.2 Měření smrštění pultruzního profilu a vztah smrštění k morfologii materiálu.....	100
4.4.2 Koeficient objemové teplotní roztažnosti UP pryskyřice.....	103
4.4.2.1 Nevytvrzená pryskyřice.....	103
4.4.2.2 Vytvrzená pryskyřice.....	105
4.5 Měření tepelné vodivosti .....	106

4.5.1 Fitchova metoda.....	106
4.5.1.1. Model paralelního zapojení odporu .....	106
4.5.1.2 Model sériového zapojení odporu.....	107
4.5.1.3. Maxwellův vztah .....	107
4.5.1 Měření nestacionární metodou .....	109
4.6 Matematické modelování.....	111
4.6.1 Návrh matematického modelu .....	111
4.6.2 Návrh numerického způsobu řešení matematického modelu .....	113
4.6.3 Přesnost numerického řešení a stabilita interakčního procesu.....	115
4.6.4 Vstup dat .....	116
4.6.5 Možnosti zpracování výsledných dat.....	117
4.6.6 Shrnutí simulace .....	117
4.7 Aplikace matematického modelu pro vytvrzování čisté UP	120
4.7.1 Vstupní data pro numerické řešení matematického modelu .....	120
4.7.2 Laboratorní experimenty.....	121
4.7.3 Matematická simulace a srovnání s laboratorními experimenty ....	122
4.8 Poloprovodní experimenty .....	127
4.8.1 Měření rychlosti reakce na pultruzní lince metodou DA .....	127
4.9 Srovnání poloprovodních experimentů se simulací dat.....	134
4.9.1 Vstupní data .....	134
4.9.2 Srovnání profilů teploty .....	136
4.9.3 Srovnání průběhu stupně konverze.....	138
4.9.4 Shrnutí simulace .....	139
<b>5 ZÁVĚR.....</b>	<b>141</b>
<b>6 RESUME.....</b>	<b>143</b>
<b>7 PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI .....</b>	<b>145</b>
<b>8 LITERATURA .....</b>	<b>147</b>
<b>9 SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA .....</b>	<b>152</b>
9.1 Vybrané mezinárodní konference v zahraničí .....	152
9.2 Patenty .....	152
<b>10 CV AUTORA.....</b>	<b>153</b>

## A. SEZNAM ILUSTRACÍ A SEZNAM TABULEK

*Obr. 1.1: Příklad strukturního vzorec řetězce nenasyceného polyesteru [23].*

*Obr. 1.2: Nákres pultruzní linky s otevřenou lázní a odtahem pomocí podavačů (reciprokační odtah [29]).*

*Obr. 1.3: Nákres pultruzní linky s přímým přívodem pryskyřice do pultruzní hlavy a odtahem pomocí pásů.*

*Obr. 1.4: Přechod z kapalně do pevné fáze v pultruzní hlavě vytvrzováním [3].*

*Obr. 1.5: Rozdělení teploty hlavy  $T_d$ , vytvrzované směsi  $T_m$ , tlaku  $p$  a viskozity  $V$  po délce pultruzní hlavy [9].*

*Obr. 1.6: Předpokládaný způsob síťování styrenem [34].*

*Obr. 1.7: Závislost ztrátového modulu na teplotě směsi dvou polymerů [72].*

*Obr. 1.8: Vliv teploty na změnu objemu amorfních a krystalických polymerů [78].*

*Obr. 1.9: Změna tepelné vodivosti, tepelné kapacity a hustoty s rostoucí teplotou [78].*

*Obr. 3.1: Průběh teploty při vytvrzovací reakci*

*Obr. 3.2: Schéma aparatury měřící smrštění*

*Obr. 3.3: Blokové schéma měřící aparatury*

*Obr. 3.4 Schéma uložení termočlánku při měření reaktivity UP pryskyřice*

*Obr. 4.1: Závislost teploty na čase při různých teplotách lázně*

*Obr. 4.2: Závislost naměřených veličin na teplotě lázně*

*Obr. 4.3 Závislost měřených veličin na průměru zkumavky*

*Obr. 4.4 Isotermní DSC termogramy pro rozdílné vytvrzovací teploty. Teplota v legendě odpovídá příslušné teplotě isotermního scanu*

*Obr. 4.5 Dynamické DSC termogramy (30-250 °C, rychlost 20 °C/min) získané po izotermním scanu při různých teplotách. Teplota v legendě odpovídá příslušné teplotě isotermního scanu*

*Obr. 4.6 Dynamické DSC termogramy získané při různých rychlostech růstu teploty  $\Phi$  ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )*

*Obr. 4.7 Závislost stupně konverze na čase při teplotě  $65^{\circ}\text{C}$  získané metodami A-D*

*Obr. 4.8 Reakční rychlosti při teplotě  $65^{\circ}\text{C}$  získané metodami A až D*

*Obr. 4.9 Maximální stupně konverze při různých teplotách vytvrzování získané pomocí metod A až D*

*Obr. 4.10 Naměřené a vypočtené hodnoty závislosti rychlosti reakce na stupni konverze pro metody A až D. Teplota vytvrzování  $65^{\circ}\text{C}$*

*Obr. 4.11 Závislost přirozeného logaritmu  $k$  na reciproké teplotě pro metody A až D*

*Obr. 4.12 Naměřené a vypočtené hodnoty závislosti rychlosti reakce na stupni konverze pro metody A až D. Teplota vytvrzování  $65^{\circ}\text{C}$*

*Obr. 4.13 Závislost přirozeného logaritmu  $k_2$  na reciproké teplotě pro metody A až D*

*Obr. 4.14 Závislost difference teploty na čase během vytvrzování polymerní matrice*

*Obr. 4.15 Srovnání metody DA, DT a DSC při stanovení stupně konverze vytvrzované UP pryskyřice*

*Obr. 4.16 Typický průběh změn objemu v průběhu vytvrzování UP pryskyřice s různými přídávky LPA.*

*Obr. 4.17 Smrštění zreagované UP pryskyřice s různým obsahem LPA.*

*Obr. 4.18 Průměr pultruzního profilu s různým obsahem PVAc a PU*

*Obr. 4.19 Konečné smrštění pultruzního profilu s různým obsahem PVAc a PU*

*Obr. 4.20 Zvětšení 50x*

*Obr. 4.21 Zvětšení 3 000x*

*Obr. 4.22 10 % PVAc, Zvětšení 2000x*

*Obr. 4.23 15 % PVAc, Zvětšení 2000x*

*Obr. 4.24 20 % PVAc, Zvětšení 2 000x*

*Obr. 4.25 30 % PVAc, Zvětšení 2 000*



*Obr. 4.26 Posun pístu v čase při postupném zahřívání styrenu na 70, 80 a 90°C*

*Obr. 4.27 Závislost posunu pístu na teplotě pro styren a UP pryskyřice s různým obsahem styrenu*

*Obr. 4.28 Závislost posunu pístu na teplotě pro vytvrzenou UP pryskyřici*

*Obr. 4.29 Simulační software – parametry výpočtu*

*Obr. 4.30 Simulační software – nastavení konstant*

*Obr. Č. 4.31 Závislost teploty na čase v*

*Obr. Č. 4.32 Závislost teploty na čase v časovém úseku 8 – 16 s (úsek, v kterém probíhá chemická reakce)*

*Obr. 4.33 Závislost teploty na čase při různých teplotách lázně v centru zkumavky*

*Obr. 4.34 Srovnání naměřených a simulovaných dat závislosti teploty na čase v centru zkumavky při teplotě lázně 80°C*

*Obr. 4.35 Srovnání naměřených a simulovaných dat závislosti teploty na čase v centru zkumavky při teplotě lázně 100°C*

*Obr. 4.36 Srovnání naměřených a simulovaných dat závislosti teploty na čase v centru zkumavky při teplotě lázně 110°C*

*Obr. 4.37 Srovnání naměřených a simulovaných dat závislosti teploty na čase v centru zkumavky při teplotě lázně 130°C*

*Obr. 4.38 Srovnání naměřených a simulovaných dat závislosti teploty na čase v centru zkumavky při teplotě lázně 150°C*

*Obr. 4.39 Zobrazení simulovaných dat závislosti stupně konverze na čase v centru zkumavky při teplotě lázně 80°C, 100°C, 110°C, 130°C a 150°C*

*Obr. 4.40 Zobrazení simulovaných dat závislosti stupně konverze na čase v různé vzdálenosti od centra zkumavky při teplotě lázně 80°C*

*Obr. 4.41 Souhrn závislostí teploty a snímaného napětí na čase při různých teplotách formy a rychlosti tažení 24,4 cm/min*

*Obr. 4.42 Závislost maxima teploty na teplotě formy při rychlosti tažení 24,4 cm/min*

*Obr. 4.43 Závislost polohy maxima teploty a minima DA na teplotě formy při rychlosti tažení 24,4 cm/min*

*Obr. 4.44 Závislost dosažené maximální teploty na rychlosti tažení při teplotě formy 180°C*

*Obr. 4.45 Závislost pozice maxima teploty a minima DA na rychlosti tažení při teplotě formy 180°C*

*Obr. 4.46 Srovnání naměřených a simulovaných dat závislosti teploty na pozici v pultruzní formě při teplotě formy 180°C a rychlosti tažení 24,4 cm/min*

*Obr. 4.47 Srovnání naměřených a simulovaných dat závislosti teploty na pozici v pultruzní formě při teplotě formy 190°C a rychlosti tažení 24,4 cm/min*

*Obr. 4.48 Srovnání naměřených a simulovaných dat závislosti teploty na pozici v pultruzní formě při teplotě formy 200°C a rychlosti tažení 24,4 cm/min*

*Obr. 4.49 Zobrazení simulovaných dat závislosti stupně konverze na čase v centru profilu při teplotě formy 180°C, 190°C a 200°C*

*Obr. 4.50 Zobrazení simulovaných dat závislosti stupně konverze na čase v různé vzdálenosti od centra profilu při teplotě formy 180°C*

*Obr. 4.51 Srovnání naměřených a simulovaných dat závislosti teploty na pozici v pultruzní formě při teplotě formy 180°C a rychlosti tažení 24,4 cm/min*

Tabulka I Naměřené průměrné hodnoty naměřených teplot v centru zkumavky

Tabulka II Naměřené průměrné hodnoty pro různé velikosti systému

Tabulka III Experimentální reakční tepla získaná z izotermního scanu, reziduální tepla a dynamická reakční tepla získaná dynamickým scanem. Teplota píku dynamického scanu

Tabulka IV Experimentální reakční tepla určená podle metody A až D

Tabulka V Maximální stupně konverze při různých teplotách vytvrzování získané pomocí metod A až D

Tabulka VI Koeficienty a korelační koeficienty regresní závislosti rychlosti reakce na stupni konverze pro autokatalytický model  $da/dt = k(1-\alpha)^n a^m$

Tabulka VII Aktivační energie a frekvenční faktory stanovené pro autokatalytický model

Tabulka VIII Koeficienty a korelační koeficienty regresní závislosti rychlosti reakce na stupni konverze pro autokatalytický model  $da/dt = (k_1 - k_2 a^m)(1-\alpha)^n$

Tabulka IX Aktivační energie a frekvenční faktory stanovené pro autokatalytický model  $da/dt = (k_1 - k_2 a^m)(1-\alpha)^n$

Tabulka X Aktivační energie a hodnoty frekvenčního faktoru získané tří i čtyřparametrovým autokatalytickým modelem

Tabulka XI Koeficienty objemové teplotní roztažnosti styrenu a UP pryskyřice zjištěné v rozmezí teplot 70 až 90 °C

Tabulka XII: Průměrné hodnoty měření tepelné vodivosti

Tabulka XIII Výsledky získané nestacionární metodou

Tabulka XIV Shrnutí výsledků získaný nestacionární metodou

Tabulka XV Vstupní data pro pryskyřici VIAPAL H262S - pevná

Tabulka XVI Vstupní data charakterizující zařízení- volitelná

Tabulka XVII Naměřené průměrné hodnoty

Tabulka XVIII Přehled výsledků měření teploty a DA v pultruzním profilu

Tabulka XIX Přehled výsledků měření teploty a DA v pultruzním profilu taženém za konstantní rychlosti 24,4 cm/min

Tabulka XX Přehled výsledků měření teploty a DA v pultruzním profilu tažených při konstantní teplotě formy 180°C

Tabulka XXI Vstupní data pro profil s pryskyřice VIAPAL H262S a 80% skla

Tabulka XXII Vstupní data charakterizující zařízení- volitelná

## B. SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

$\infty$	Stupeň konverze (1)
$\alpha_B$	Součinitel přestupu tepla mezi lázní a dilatometrem ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$\alpha_T$	Koeficient délkové teplotní roztažnosti ( $\text{K}^{-1}$ )
$a$	Teplotní vodivost ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )
$A$	Koncentrace urychlovače ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$A_0$	Počáteční absorbance v čase $t = 0$ (1)
$A_t$	Celková absorbance (1)
$\beta$	Koeficient objemové teplotní roztažnosti ( $\text{K}^{-1}$ ), dolní indexem značí: $\infty$ - daném stupni konverze, R – nevytvrzené pryskyřice, C – vytvrzené pryskyřice, S - směsi dvou látek, P – pryskyřice o nedefinovaném stupni konverze, A – příměsi či aditiva
$B$	Empirická konstanta rovnice (27) (1)
$b_0, b_1, b_2,$	
$b_{11}, b_{22},$	Regresní koeficienty získané z vyhodnocení rotačního centrálně složeného experimentu
$b_{12}$	
$c$	Koncentrační pole reakčních skupin, na kterých ještě neproběhla síťovací reakce ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$c_0$	čáteční rozdělení koncentrace ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$c_{AO}$	Počáteční koncentrace pryskyřice (koncentrace funkčních skupin) ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )
$\chi_{\text{blend}}$	Bezrozměrný interakční parametr (1)
$\text{CH}(\text{Cl}_3)$	Chloroform
$c_{\text{KOH}}$	Koncentrace hydroxidu draselného ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )
$c_p$	Měrné teplo nebo také tepelná kapacita při konst. tlaku ( $\text{J}\cdot\text{kg}\cdot\text{K}^{-1}$ ), používaný dolní index je shodný s indexy používanými u koeficientu objemové teplotní roztažnosti

$\Delta c_{p0}$	Rozdíl tepelné kapacity pryskyřice při stupni konverze $\infty$ od tepelné kapacity pryskyřice při stupni konverze 0 ( $J.kg.K^{-1}$ )
$\Delta c_{p\infty}$	Rozdíl tepelné kapacity pryskyřice při stupni konverze $\infty$ od tepelné kapacity pryskyřice při stupni konverze 1 ( $J.kg.K^{-1}$ )
$c_p(T)$	Měrné teplo nebo také tepelná kapacita při konst. tlaku a určité teplotě ( $J.kg.K^{-1}$ )
$c_v$	Měrné teplo nebo také tepelná kapacita při konst. objemu ( $J.kg.K^{-1}$ )
$d\infty/dt$	Rychlost konverze ( $s^{-1}$ )
$d_0$	Počáteční průměr vytvrzovaného vzorku pryskyřice (m)
$d_t$	Průměr vytvrzovaného vzorku pryskyřice v čase t (m)
$d_\infty$	Průměr vytvrzeného vzorku pryskyřice (m)
$\delta_H$	Tloušťka stěny dilatometru (m)
$\Delta H_{DYN}$	Celkové uvolněné teplo při dynamickém měření ( $J.g^{-1}$ )
$\Delta H_{ISO}$	Celkové uvolněné teplo při izotermním měření ( $J.g^{-1}$ )
$\Delta H_R$	Celkové uvolněné teplo reakce ( $J.g^{-1}$ )
$\Delta H_{RES}$	Reziduální (zbytkové) teplo ( $J.g^{-1}$ )
$\Delta H_t$	Uvolněné teplo v čase t ( $J.g^{-1}$ )
$\Delta v$	Rozdíl délky vytvrzovaného vzorku na počátku a konci vytvrzování (m)
DMA	Dynamická mechanická analýza
DSC	Diferenciální snímací kalorimetrie
E	Aktivační energie ( $J.mol^{-1}$ )
$E_i$	Aktivační energie iniciace ( $J.mol^{-1}$ )
FTIR	Fourierova transformační infračervená spektroskopie
$f(t)$	Funkce teploty v čase t na hranici systému ( $^{\circ}C$ )
$\Phi$	Rychlost vzestupu teploty ( $^{\circ}C.min^{-1}$ )

$\eta$	Dynamická viskozita (Pa.s)
$\Delta G_M$	Směšovací Gibbsova energie ( $J.kg^{-1}$ )
$(dH/dt)_t$	Rychlost vytváření tepla v čase ( $J.g^{-1}.s^{-1}$ )
H	Reakční teplo ( $J.mol^{-1}$ )
$\dot{H}$	Rychlost vzniku tepla v hmotnostní jednotce ( $J.kg^{-1}.s^{-1}$ )
[ I ]	Koncentrace iniciátoru ( $mol.m^{-3}$ )
I	Iniciátor (peroxid)
$I^\circ$	Volný radikál iniciátoru
IR	Infračervená spektroskopie
k	Rychlostní konstanta ( $s^{-1}$ )
$k_0$	Frekvenční faktor z Arrheniovy rovnice ( $s^{-1}$ )
KOH	Hydroxid draselný
$k_d$	Rychlostní konstanta rozpadu peroxidu ( $s^{-1}$ )
$k_i$	Rychlostní konstanta iniciace ( $s^{-1}$ )
$k_{i0}$	Frekvenční faktor iniciace z Arrheniovy rovnice ( $s^{-1}$ )
$k_\lambda$	Koeficient vlivu teploty na tepelnou vodivost (1)
$k_p$	Rychlostní konstanta adičních reakcí ( $s^{-1}$ )
$k_t$	Rychlostní konstanta terminace ( $s^{-1}$ )
k (t)	Koeficient prostupu tepla ( $m^2.K.W^{-1}$ )
$k_{t\beta}$	Koeficient závislosti objemové teplotní roztažnosti na teplotě (1)
$k_{tr}$	Rychlostní konstanta přenosu ( $s^{-1}$ )
$k_z$	Rychlostní konstanta inhibice ( $s^{-1}$ )
$\lambda$	Tepelná vodivost ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ ), používané dolní indexy jsou shodné s indexy používanými u koeficientu objemové teplotní roztažnosti. Index F označuje vlákno, H označuje materiál dilatometru, V označuje vzduch
LDPE	Nízkohustotní PE
LPA	Low Profile additive

$M_1$	Nenasycený polyesterový řetězec
$M_2$	Nenasycený monomer
$m_{UP}$	hmotnost pryskyřice (g)
$n$	Řád reakce (1)
$n$	Počet měření
$n, m$	Empirické exponenty autokatalytického modelu(1)
$n_1, n_2$	Počet molů (1)
$\xi$	Koeficient charakterizující vliv proudění na prostup tepla v uzavřeném prostoru (1)
PE	Polyethylen
PMMA	Polymethylmetakrylát
PU	Polyuretan
PVAc	Polyvinylacetát
$p$	Posun pístu dilatometru (m)
$p_\infty$	Konečná hodnota posunu pístu dilatometru (m)
$R$	Univerzální plynová konstanta ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )
$r$	Prostorová souřadnice (m)
$\rho$	Hustota ( $kg \cdot m^{-3}$ )
$\rho_0$	Hustota látky v původním stavu ( $kg \cdot m^{-3}$ )
$r_1, r_2$	Kopolymerační parametry (1)
$R$	Univerzální plynová konstanta ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )
$R_A$	Rychlost vytvrzovací reakce ( $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ )
$R_t$	Reálný průměr vzorku či profilu v čase $t$ (m)
$S_c$	Rychlost vzniku tepla v objemové jednotce ( $J \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ )
$S_\infty$	Konečné objemové smrštění (%)
$T$	Absolutní teplota (K)
$t$	Čas (s)
$t_k$	Čas (s)



$T_0$	Počáteční teplotní pole v profilu ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\text{tg } \delta$	Ztrátový faktor (1)
$T_g$	Teplota skelného přechodu ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_{g0}$	Teplota skelného přechodu při stupni konverze 0 ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_{g\infty}$	Teplota skelného přechodu při stupni konverze 1 ( $^{\circ}\text{C}$ )
$t_k$	Doba zdržení ve formě (s)
$T_R$	Teplota v jednotlivých sekcích formy ( $^{\circ}\text{C}$ )
UP	Nenasycený polyester
$\varphi_1, \varphi_2$	Objemové zlomky (1)
$v_z$	Rychlost tažení profilu ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$v_o$	Počáteční délka vzorku (m)
$v_{\text{max}}$	Maximální délka vzorku během vytvrzování (m)
$v_t$	Délka vzorku v čase t (m)
$v_{\infty}$	Konečná délka vzorku (m)
$V$	Objem ( $\text{m}^3$ )
$V_0$	Objem v původním stavu ( $\text{m}^3$ )
$V_t$	Objem vzorku v čase t ( $\text{m}^3$ )
$V_{\infty}$	Konečný objem vytvrzeného vzorku ( $\text{m}^3$ )
$V_{\text{KOH}}$	Objem hydroxidu draselného (ml)
$x_{10}$	Střed experimentu na ose x1
$x_{20}$	Střed experimentu na ose x2
$x_{iH}$	Horní hranice dávkování (největší množství iniciátoru použité v experimentu)
$x_{iD}$	Dolní hranice dávkování (nejmenší množství iniciátoru použité v experimentu)
Z	Inhibitor

# 1. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

## 1.1 Význam sdílení tepla při výrobě kompozitů

Modelování technologických procesů zpracování reaktoplastů je problematické, neboť v popisovaném objemu obvykle vzniká nestacionární teplotní pole v důsledku uvolňování tepla exotermní chemickou reakcí – vytvrzování. Rychlost uvolňování tepla exotermní chemickou reakcí je závislé na teplotě vytvrzování, což je popsáno Arrheniovou rovnicí. Takto vzniká spirálový efekt, kdy je chemická reakce urychlována vlastním teplem uvolňovaným během této reakce. Aby bylo možno proces uvolňování tepla popsat a tak modelovat technologické procesy zpracovávající reaktoplasty, je třeba nejdříve stanovit množství uvolněného tepla z hmotnostní jednotky vytvrzované pryskyřice a kinetické parametry popisující rychlost uvolňování tepla během vytvrzování. Dalším krokem je pak definovat matematický model zohledňující technologii, složení kompozitu a změny materiálových vlastností během vytvrzování

Je celá řada technologií zpracovávajících kompozitní materiály od ručního kladení laminátů, přes stříkání a navíjení až po uzavřené procesy jako jsou např. SMC, BMC, RTM a nebo pultruze. Tyto technologie jsou s výjimkou navíjení a pultruze diskontinuální a s výjimkou BMC, RTM a pultruze probíhají při nízkých teplotách. Z toho je patrné, že co do složitosti optimalizace technologických parametrů je nejsložitějším procesem pultruze, která je navíc relativně velmi levnou jak z hlediska strojního vybavení (vyjma stříkání a ručního kladení laminátů), tak i z hlediska nákladů na lidské zdroje [1 - 10]. To je také důvod proč byla tato technologie vybrána pro studium sdílení tepla v kompozitech.

## **1.2 Kompozity**

### **1.2.1 Obecná charakteristika**

Definovat kompozitní materiály není tak jednoduché, jak se na první pohled zdá, neboť problematice kompozitů je někdy přisuzován velmi široký význam, jindy je omezována velmi specifickými definicemi. Nejčastěji se uvádí definice, že se jedná o jakýkoli materiál, který není čistou látkou a obsahuje více než jednu složku. Tím by mezi kompozity patřily téměř všechny přírodní látky a také většina materiálů vytvořená člověkem. Nedostatkem definice je, že do kompozitů zahrnuje jakoukoli směs materiálů, bez označení její specifčnosti nebo zákonů, které by ji odlišily od běžné heterogenní materiálové směsi. Přesnější se proto jeví definice, že kompozit je každý materiálový systém, který je složen z více (nejméně dvou) fází, z nichž alespoň jedna je pevná, s makroskopicky rozeznatelným rozhraním mezi fázemi, a který dosahuje vlastností, které nemohou být dosaženy kteroukoli složkou (fází) samostatně, ani prostou sumací. V této definici je patrné zdůraznění synergického účinku jednotlivých složek ve struktuře materiálu. Vzniká tak úplně nový materiál s lepšími vlastnostmi, než mají vlastnosti jednotlivých složek samy nebo v prosté směsi. [11]

Nejčastěji používaný model kompozitu je dvou a vícefázový, z nichž jedna fáze je kontinuální (matrice) a ostatní fáze jsou diskontinuální (vyztužovací materiál) a jsou rozptýleny v této matici [12]. Prostorové uspořádání – superstruktura – kompozitu jako celku je jeho hlavním určujícím prvkem [11].

### **1.2.2 Používané materiály pro výrobu kompozitů**

Materiálů používaných na výrobu kompozitů je nepřehledné množství, a proto z hlediska zaměření této práce budou brány v potaz pouze vyztužovací materiály a matrice používané při výrobě kompozitů na bázi reaktoplastické matrice.

### 1.2.2.1 Vyztužovací materiály

Vyztužovací materiály jsou přísady, které upravují některé vlastnosti kompozitů jako je houževnatost, modul pružnosti, pevnost apod. a také zpravidla snižují cenu výsledného produktu. Tyto vlastnosti jsou dány typem, tvarem, orientací, koncentrací a distribucí velikosti daného vyztužovacího materiálu [11]. Takto rozeznáváme dlouhá a krátká vlákna, částicová více méně kulová plniva, různě veliké plošné částice a pak speciálně tvarovaná plniva jako např. skleněné vločky [12].

Používaná vlákna jsou buď ve formě nekonečných vláken, tkanin a nebo krátkých vláken a jejich použití je dáno technologií výroby produktu. Nejvíce používaná jsou skleněná vlákna, a to ve všech formách. Vynikají především velmi dobrým poměrem mechanických vlastností [13, 14], ceny a také svou chemickou odolností. Skleněná vlákna jsou vhodná pro všechny technologie zpracování reaktoplastů. Pro náročnější aplikace, kde je požadována extrémní pevnost v tahu a vysoký modul pružnosti, jsou používána uhlíková vlákna, a to obvykle jako nekonečně dlouhá [15]. Typickými technologiemi využívajícími uhlíková vlákna jsou pultruze a stáčení (winding). Dalším druhem používaných vláken jsou vlákna aramidová, která jsou podobná vláknům polyesterovým, ale mají proti nim podstatně lepší odolnost vůči dlouhodobému působení teplot [16]. Nejznámějším zástupcem je kevlar. Opět se používají především ve formě dlouhých vláken. Mezi méně používaná pak patří vlákna bórová, keramická, kovová a whiskery [11].

Částicové vyztužovací materiály jsou obvykle anorganického původu s minimální cenou jako jsou např. uhličitany, křemičitany, křemelina, ale řadí se sem také organické materiály jako dřevní moučka, saze apod. Mezi plošné materiály lze počítat především slídu, papírové odřezky [17] a v poslední době v nanokompozitech používané jíly [18].

### 1.2.2.2 Polymerní matrice

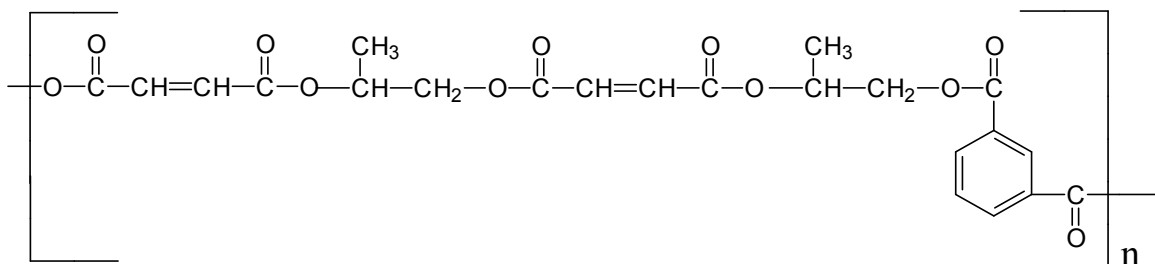
Polymerní matrice v kompozitech zajišťuje soudržnost vyztuženého materiálu, jeho orientaci a v neposlední řadě také tento materiál chrání před poškozením (např. dlouhá uhlíková vlákna). Spojením často křehké výztuže s polymerní matricí pak vzniká houževnatý materiál důsledkem synergismu vlastností. Polymerní matrice může být jak reaktoplastická tak termoplastická. Termoplastická matrice fixuje svůj tvar pouze teplotou a může být kdykoli tvarována zvýšením teploty, zatímco reaktoplastická matrice, zpočátku viskózní, se zesíťováním změní na netavitelný a netvarovatelný materiál [19]. Nejčastěji používané pryskyřice jsou nenasycené polyesterové pryskyřice (asi 75 % produkce), vinylesterové (asi 20 % produkce) a epoxidové a nehořlavé fenolformaldehydové (asi 5 % produkce) [20].

Epoxidové pryskyřice patří do třídy reaktoplastů s velmi širokou škálou tvrdidel a dávají mnoho možností při výběru technologie i teploty zpracování. Lze s nimi proto laminovat za tepla i za studena. Nejčastěji používané epoxidy jsou na bázi bisfenolu A (90 % produkce) [21], či na bázi novolaků a nebo aromatických aminů [22]. Vlastnosti epoxidů jsou pak závislé především na složení řetězce, způsobu přípravy a použitím tvrdidlu. Tak je možno si vybrat systém tzv. na míru. Epoxidy je možno využívat jako lepidla, licí a lisovací pryskyřice, nátěrové a lehčené hmoty a jako matrici kompozitů [21].

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. Vlastnostmi jsou předurčeny k použití v široké škále aplikací od leteckého a dopravního průmyslu přes chemický průmysl až po výrobu člunů, bazénů apod. [22].

Jak již bylo zmíněno, nepoužívanějším typem reaktoplastů v kompozitech jsou nenasycené polyesterové pryskyřice (UP). Z toho důvodu je práce

zaměřena právě na jejich studium. UP jsou látky připravované polykondenzací nenasycených dikarboxylových kyselin a polyalkoholů. Teoreticky lze použít pro výrobu nenasycených polyesterových pryskyřic také nasycené dikarboxylové kyseliny s nenasycenými polyalkoholy (nejčastěji dioly), ale prakticky se nepoužívají pro obtížnou přístupnost nenasycených polyalkoholů.



*Obr.1.1: Příklad strukturního vzorec řetězce nenasyceného polyesteru [23].*

Tímto způsobem polykondenzace lze získat lineární nenasycený polyester (obr.1.1), který obsahuje ve svém řetězci reaktivní dvojně (nenasycené) vazby schopné polymerace - síťování vlivem účinku tepla [23], UV záření [24, 25], proudu elektronů [26, 27] a nebo kyslíku za přítomnosti iniciátorů. Vlastnosti takto zesíťovaných produktů jsou však technicky nevyhovující, a proto se technicky využitelné produkty získávají tak, že vyrobený nenasycený polyester je rozpuštěn ve vyhovujícím monomeru, schopném kopolymerace s rozpuštěným nenasyceným polyesterem. Vytvrzující reakce je tedy kopolymerace roztoku nenasyceného polyesteru v monomeru [23].

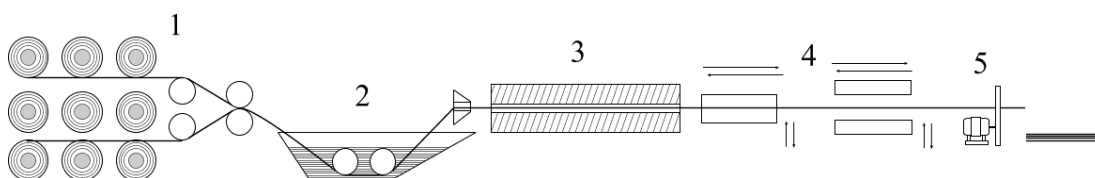
## 1.3 Pultruze

### 1.3.1 Popis technologie

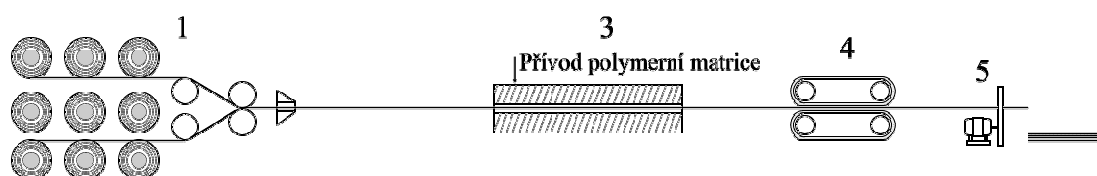
Mezi nejperspektivnější výrobní technologie produkující kompozitní materiály patří pultruze nebo-li proces tažení profilů [1 - 10]. Je to automatizovaný kontinuální proces, jehož principem je vedení dlouhých impregnovaných vláken (výztuží) vytvrzovací formou – pultruzní hlavou, kde dochází k fixování tvaru polymerní matrice. Polymerní matrice může být termoplastická i reaktoplastická. Termoplastická pultruze je však spíše raritní záležitostí a lze jí zpracovávat např. PP [6, 10]. Daleko častěji technologie pultruze používá reaktoplastické matrice, kde jsou, podobně jako v případě jiných technologií, nejvíce rozšířeny UP pryskyřice. Dále proto bude pultruze popisována jako technologie zpracovávající reaktoplastickou maticí [1 – 4, 6 - 9]. Před vytvrzovací formou je impregnační sekce, kde dochází k dokonalému nanesení polymerní matrice na výztužovací materiál. Výztuž prosycená polymerní maticí je vedena přes stírací desku do tvarovací a vytvrzovací formy, kde se odstraní přebytečná polymerní matrice. Forma má tvar budoucího výrobku a je udržována na předem stanovené teplotě potřebné k vytvrzení pryskyřice. Vytvrzený profil je odtahován a řezán na potřebnou délku.

Výrobky vyrobené pultruzí, jejichž obsah výztužení je větší než u běžných kompozitních materiálů (až 80 hmot. %), mají vynikající mechanické vlastnosti, nízkou hmotnost, vysokou korozní odolnost, nízkou tepelnou vodivost, teplotní roztažnost srovnatelnou s kovy, vysokou rozměrovou stálost, jsou elektricky nevodivé a elektromagneticky transparentní. Je zde k dispozici široká paleta použitelných barvitelných materiálů. Dalšími výhodami jsou nízká navlhavost, téměř neomezená velikost profilů o různých tloušťkách stěny, velké množství možných průřezů, nekonečná délka, přesné a reprodukovatelné uložení výztužovacího materiálu a nízké výrobní náklady [1, 3, 9, 28].

V dnešní době existuje hned několik způsobů strojního uspořádání pultruzní linky, které může být jak vertikální, tak horizontální [3]. Základními částmi pultruzní linky jsou: zásobník výztuží a naváděcí systém, impregnační sekce a předtvarování impregnované výztuže, tvarovací a vytvrzovací forma, tažná sekce a dělicí sekce. Uspořádání jednotlivých součástí je zobrazeno na obr. 2 a obr. 3 Existují principiálně dva základní způsoby impregnace, a to otevřená lázeň s přímým máčením rovingů do pryskyřice a tlaková impregnace buď ve speciální uzavřené komoře nebo přímo v pultruzní hlavě [1, 3, 5, 9]. Oba způsoby jsou zobrazeny na obr. 1.2 a 1.3 [28].



Obr. 1.2: Návrh pultruzní linky s otevřenou lázní a odtahem pomocí podavačů (reciprokační odtah [29]).



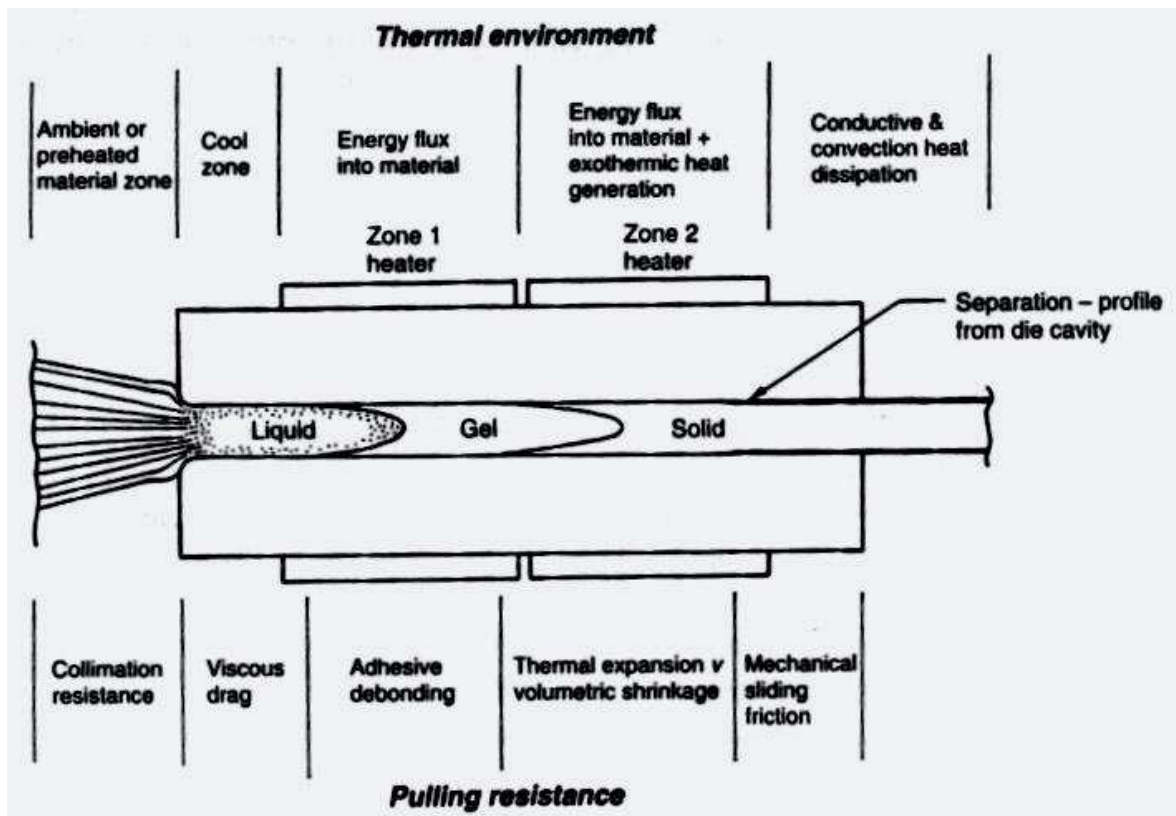
Obr. 1.3: Návrh pultruzní linky s přímým přívodem pryskyřice do pultruzní hlavy a odtahem pomocí pásů.

1. Zásobník výztuží a naváděcí systém. Ve většině případů se jedná o konstrukci reku, na němž jsou připevněny cívky s vlákny, tkanou nebo také netkanou rohoží, které jsou připevněny tak, aby se mohly otáčet a kontinuálně zásobovat celé zařízení. Naváděcí zařízení je většinou ve formě desek kolmých ke směru tažení se soustavou otvorů a štěrbin

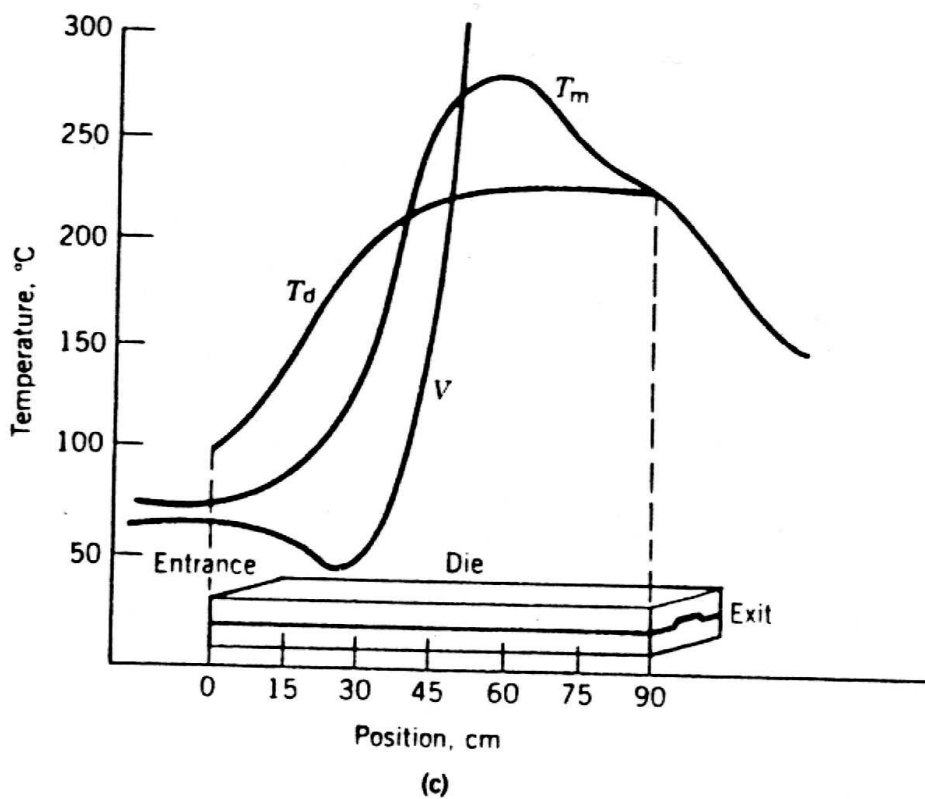


a slouží ke správnému prostorovému uspořádání rovingů a rohoží před vstupem do zóny impregnace [5, 29, 30].

2. Lázeň s pryskyřicí. Svazek výztuže je veden soustavou válců do lázně s pojivem (polymerní matricí), kde dojde k dokonalé impregnaci pojiva. Dále je svazek výztuže veden přes stírací desku, která stírá přebytečnou pryskyřici, do pultruzní hlavy. Používá se i jiný způsob impregnace, a to přímý přívod pryskyřice do pultruzní hlavy, tento způsob pojení výztuže polymerní matricí se začíná prosazovat díky svému šetrnějšímu přístupu vůči životnímu prostředí [1, 5, 31 – 33].
3. Pultruzní hlava. Konstrukcí je podobná vytlačovací hlavě, odlišuje se však způsobem přívodu materiálu, kterému má udat definovaný tvar. Zatímco do vytlačovací hlavy je materiál přiváděn pomocí tlačných sil vznikajících ve vytlačovacím stroji, do pultruzní hlavy je materiál přiváděn díky tažným silám. Tato síla je vyvíjena pomocí odtahového zařízení a může nabývat velmi vysokých hodnot v důsledku tlaku, který vzniká v průběhu vytvrzování změnami objemu pryskyřice. Tento tlak není po celé délce hlavy konstantní, viz. obr. 1.5 [1, 8, 9, 30]. Síťování za pomoci peroxidů je iniciováno obvykle teplotou dodávanou pultruzní hlavou. Obvyklé rozdělení teplot je patrné na obr. 1.5. Pro zefektivnění procesu je však také často používán mikrovlnný předehřev [3, 28], dielektrický předehřev [9], případně předehřev vyztužujících vláken. Pultruzní hlava bývá obvykle délky do 1 m s několika topnými zónami a tvrdě chromovaným vnitřním povrchem [3].



Obr. 1.4: Přechod z kapalné do pevné fáze v putruzní hlavě vytvrzováním [3].



Obr. 1.5: Rozdělení teploty hlavy  $T_d$ , vytvrzované směsi  $T_m$ , tlaku  $p$  a viskozity  $V$  po délce putruzní hlavy [9].

4. Tažná sekce. Je umístěná za pultruzní hlavou a dala celé technologii název. Má za úkol již vytvrzený, zafixovaný profil konstantní rychlostí odvádět. Zároveň tím, že odvádí hotový profil z hlavy, vtahuje do hlavy další výztuž s nezreagovanou polymerní matricí. V praxi jsou využívány dva druhy tažných zařízení, a to pásové (obr. 1.3) a reciprokační (obr. 1.2) [5, 29, 31]. Tato tahová zařízení pracují s odtahovou silou až 240 kN v případě profilů o rozměrech 1300 x 350 mm [3].
5. Dělicí sekce. Slouží k řezání taženého profilu na požadovanou délku a je umístěná za tažným mechanismem. U menších linek se k řezání běžně používá ručních elektrických kotoučových pil. U velkých profilů, či při velkoobjemové výrobě je výhodnější použít kotoučovou pilu svázanou zpětnovazebně s tažnou sekcí tak, aby byla schopna se při řezání pohybovat souběžně s posunujícím se profilem. [3, 5, 29].

### 1.3.2 Matematické modely sdílení tepla při pultruzi

#### 1.3.2.1 Základní matematický model

Vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic je exotermní reakce, během které se v průběhu síťování uvolňuje teplo. Z hlediska popisu tohoto děje ve větším objemu se jedná o složitý simultánní proces sdílení tepla vedením kompozitem a vzniku tepla exotermní reakcí, kdy se zvyšujícím se stupněm konverze se mění tepelné vlastnosti kompozitu. Tento děj lze obecně popsat rovnicí [34]:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T + S_c \quad (1.1)$$

kde  $S_c$  je rychlost vzniku tepla v objemové jednotce a je obecně složitou funkcí stupně konverze  $\alpha$ , který je závislý na rozdělení teploty v prostoru a čase. Další komplikací je změna tepelné vodivosti  $\lambda$  se zvyšujícím se stupněm konverze.

Na základě této rovnice bylo publikováno několik modelů popisujících jednodušší tvary zkušebních vzorků jako je válec [35] a deska [36].

Pro válec bylo publikováno:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \rho \dot{H} \quad 0 < r < R, t > 0 \quad (1.2)$$

$$\dot{H} = \frac{d\alpha}{dt} H_R \quad (1.3)$$

Pomocí měření teploty uvnitř vzorku, DSC měřením a použitím empirických vztahů, viz. následující kapitola, je možno určit stupeň a rychlost konverze. Takto je pak možno simulovat jednodušší případy reálných systémů [37, 38].

### 1.3.2.2 Konkrétní příklady

Pro modelování pultruze je rozhodující určení teplotního pole uvnitř kompozitu při jeho průchodu formou, kde dochází k vytvrzování. Situaci nejvíce komplikuje vliv tepla vznikajícího sít'ovací chemickou reakcí. Publikované modely se od sebe obvykle liší popisem průběhu vzniku tepla chemickou reakcí. Blaha navrhl model [39]:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \lambda(T) r \frac{\partial T}{\partial r} \right) - H \frac{\partial c}{\partial t} \quad 0 < r < R_v, 0 < t < t_k \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) c^n \quad (1.5)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r}(0, t) = 0 \quad (1.6)$$

$$T(r, 0) = T_0(r) \quad (1.7)$$

$$c(r, 0) = c_0(r) \quad (1.8)$$

$$T(R_v, t) = T_R(t) \quad (1.9)$$

kdy z doby setrvání profilu v pultruzní hlavě je možno určit teplotní profil v závislosti na čase. Stupeň konverze je v tomto případě popsán úbytkem koncentrace dvojných vazeb v systému. Tento model ovšem nebere v potaz inhibiční periodu vytvrzované pryskyřice.

Han použil analogický model, ale místo doby setrvání profilu v pultruzní hlavě použil rychlost tažení profilu  $v_z$  [38]:

$$\rho c_p v_z \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right) + R_A \Delta H_R \quad (1.10)$$

$$c_{AO} \frac{d\alpha}{dt} = -R_A \quad (1.11)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = v_z \frac{\partial \alpha}{\partial z} = -\frac{v_z}{c_{AO}} \frac{\partial c_A}{\partial z} \quad (1.12)$$

kde  $\rho$ ,  $c_p$ ,  $\lambda$  je funkcí stupně konverze a množství skla v kompozitu.  $\frac{d\alpha}{dt}$  byla určena pomocí DSC a vyjádřena empirickou rovnicí (viz. kapitola 1.4.2), která postihuje i inhibiční periodu a je proto přesnější než model [39].

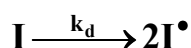
Tyto modely dávají poměrně přesnou představu o průběhu vytvrzování v průběhu pultruzního procesu i přes některé zjednodušující předpoklady. V poslední době se objevily ještě složitější modely popisující i změny tlaku v pultruzní hlavě při tlakovém sycení rovingů pryskyřicí [40 - 42].

## 1.4 Vytvrzování reaktoplastů

### 1.4.1 Mechanismus vytvrzování nenasycených polyesterů

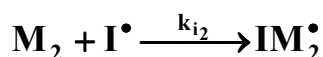
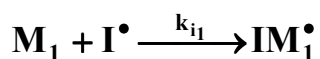
Ke spojení jednotlivých nenasycených polyesterových řetězců v nerozpustný a netavitelný produkt dochází pomocí monomerní polymerovatelné látky při tzv. vytvrzování. Vytvrzování je kopolymerace dvojných vazeb nenasyceného polyesteru s dvojnými vazbami reaktivního monomeru. Jedná se o radikálovou kopolymeraci, kterou je možno rozdělit na tři základní fáze [43]. Iniciece, propagace a terminace.

Na počátku řetězové reakce dojde k rozpadu použitého iniciátoru na volné radikály,



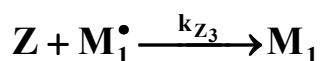
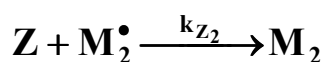
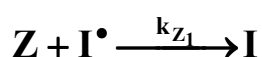
kde I je iniciátor (obvykle organický peroxid),  $\mathbf{I}^\bullet$  je volný radikál vzniklý rozpadem iniciátoru a  $k_d$  rychlostní konstanta rozpadu peroxidu.

Tyto volné radikály jsou velmi reaktivní a napadají v systému slabá místa - nenasycené dvojně vazby. Toto stádium řetězové reakce se nazývá iniciace [43 - 46],



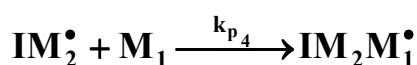
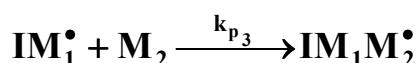
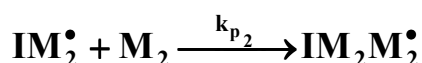
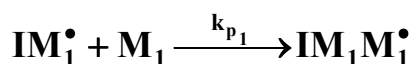
kde  $\mathbf{M}_1$  je nenasycený polyesterový řetězec,  $\mathbf{M}_2$  nenasycený monomer,  $k_{i1}$  a  $k_{i2}$  jsou rychlostní konstanty iniciace a  $\mathbf{IM}_1^\bullet$  a  $\mathbf{IM}_2^\bullet$  jsou produkty adice volného radikálu vzniklého rozkladem peroxidu [43, 44].

V případě použití inhibitoru je nutno uvažovat spotřebovávání volných radikálů inhibitorem,



kde Z je inhibitor,  $k_{Z1}$ ,  $k_{Z2}$ ,  $k_{Z3}$  jsou rychlostní konstanty inhibice [45]. Inhibice je ukončena spotřebováním inhibitoru.

Propagace je další fáze kopolymerace, kdy se volné radikály vzniklé rozpadem organického peroxidu adují na další molekuly monomeru a UP řetězců přítomných v systému. Při této kopolymeraci můžeme popsat hned několik typů adičních reakcí. V systému jsou dva typy nenasycených vazeb schopných adiční reakce s volným radikálem, a to nenasycený polyesterový řetězec a nenasycený monomer použitý jako rozpouštědlo (nejčastěji styren). Protože jsou ve směsi vedle sebe dva typy nenasycených vazeb schopné adiční reakce, může dojít jak k homopolymeraci, tak také ke kopolymeraci monomerů a UP předolymery [43 - 46].

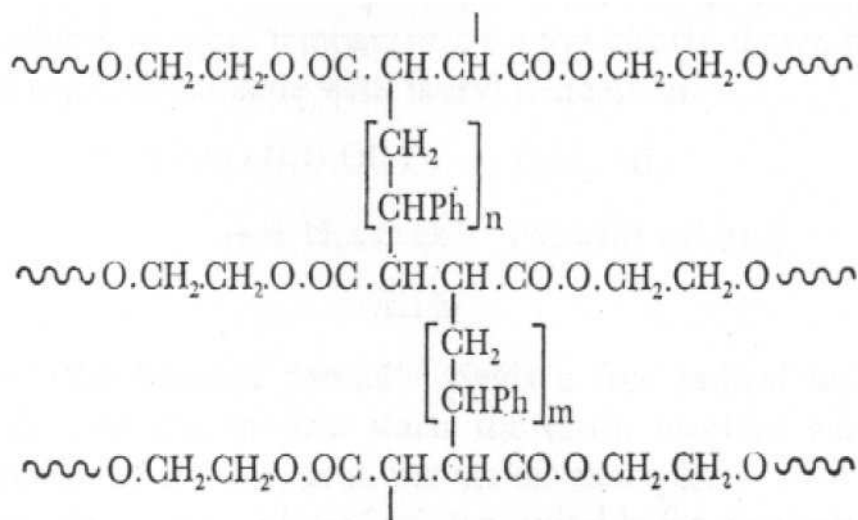


$$r_1 = \frac{k_{p1}}{k_{p3}} \quad \text{a} \quad r_2 = \frac{k_{p2}}{k_{p4}} \quad (1.13), (1.14)$$

Kde  $k_{p1}$ ,  $k_{p2}$ ,  $k_{p3}$ ,  $k_{p4}$  jsou rychlostní konstanty adičních reakcí. Kopolymerační parametry  $r_1$ ,  $r_2$  jsou dány Lewis-Mayovou teorií [47]. Charakterizují danou kopolymeraci, složení kopolymeru a jsou určeny poměrem rychlostních konstant adice volného radikálu na molekulu téhož monomeru a rychlostních konstant adice radikálu na molekulu druhého monomeru [43].

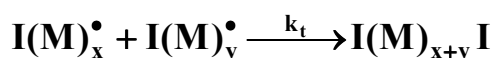
Během fáze propagace dochází ke vzniku nekonečné sítě, viz obr. 1.6 [48, 49].





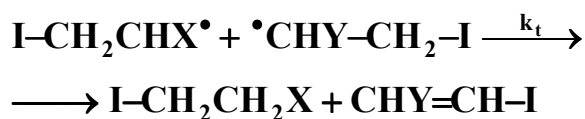
Obr. 1.6: Předpokládaný způsob síťování styrenem [34].

V poslední fázi (terminaci) radikálové řetězové kopolymerace dochází k zániku volných radikálů, k němuž může dojít několika způsoby. Jako první je bimolekulární terminace. Jedná se o reakci dvou monofunkčních radikálů za vzniku nasycené molekuly [43, 44, 18].

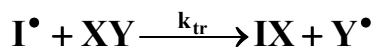


kde  $k_t$  je rychlostní konstanta terminace [45].

Při reakci dvou monofunkčních radikálů nemusí dojít k jejich spojení, ale může nastat disproportionace [38, 44].



V průběhu reakce může docházet k přenosu řetězců, kdy se rostoucí volný radikál nasytí při srážce s molekulou rozpouštědla, monomeru nebo polymeru, tzv. přenosovým činidlem. Přenos nezastavuje růst, neboť reakce může pokračovat na nově vzniklém radikálu přenosového činidla [43, 44].



Kde  $k_{tr}$  je rychlostní konstanta přenosu.

Rychlostní konstanty jednotlivých dílčích procesů lze získat z diferenciálních rovnic uváděných v literatuře [45], vedoucích na rovnice Arrheniova typu. Pro rozpad iniciátoru například platí:

$$\frac{d[I]}{dt} = -\frac{1}{2}k_d[I], \quad \text{kde } k_d = k_{d0} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (1.15)$$

kde  $[I]$  je koncentrace iniciátoru,  $k_{d0}$  rychlostní konstanta rozpadu peroxidu při počáteční teplotě.

Takto lze získat soustavu diferenciálních rovnic, kterou lze řešit pomocí numerických metod. Řešení však není možné bez zjednodušujících předpokladů, neboť je velmi složité. I přesto dává v současné době asi nejpřesnější exaktní obraz celého procesu síťování [45].

V průběhu vytvrzování UP dochází k zániku dvojných vazeb jak na řetězci předpolymeru UP, tak monomeru. Tento úbytek vazeb je charakteristický pro každou síťovací reakci a lze ji díky tomu popsat. Proto byly zavedeny pojmy rychlost reakce (konverze) a stupeň konverze.

Stupeň konverze  $\alpha$  – je poměr množství zreagovaných dvojných vazeb po určité době reakce ku celkovému množství dvojných vazeb v objemové jednotce. Maximální konverze je dosaženo, pokud proběhne kopolymerace všech dvojných vazeb v systému. Protože vytvrzování UP je exotermní reakce, pak za předpokladu, že vznik tepla během reakce je úměrný počtu dvojných vazeb v systému, můžeme stupeň konverze v čase  $t$  vypočítat podle následujícího vztahu [50].

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_R} \quad (1.16)$$

$\Delta H_t$  je uvolněné teplo v čase  $t$  a  $\Delta H_R$  je celkové teplo reakce při dosažení úplné konverze.

Rychlost reakce (konverze)  $da/dt$  – je změna obsahu dvojných vazeb v systému za čas. Z předchozí úvahy tedy plyne, že rychlost reakce je přímo

úměrná rychlosti uvolňování tepla  $dH/dt$ . Pak rychlost reakce v čase  $t$  můžeme získat z následujícího vztahu [50].

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)}{\Delta H_R} \quad (1.17)$$

Kinetika vytvrzování je popsána Arrheniovským typem rovnic, např. rovnicí (15). I přes jednotlivá zjednodušení je však analytické řešení příliš složité a v praxi se proto velmi často používá empirických vztahů, pomocí kterých je určen stupeň a rychlost konverze. Tyto empirické vztahy jsou velmi úzce spjaty s metodami měření kinetiky vytvrzovací reakce. [50 - 55]

#### 1.4.2 Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)

DSC je termoanalytická metoda založená na indikaci změn entalpie studovaného materiálu. Měřenou veličinou je rozdíl tepelných toků mezi měřeným vzorkem a referenčním vzorkem, který udržuje vzorek ve zvoleném teplotním programu. Principiálně jsou rozeznávány dva teplotní programy. Izotermní scan, kdy je udržována během celého měření konstantní teplota a dynamický scan, kdy je teplota v průběhu měření lineárně zvyšována nastavenou rychlostí. [50, 51].

Pro vyhodnocení stupně konverze a rychlosti reakce z reakčního tepla jsou používány čtyři různé metody [50].

##### Metoda A

Při teplotách vyšších než je vytvrzovací teplota, může být celkové teplo reakce naměřené izotermním experimentem dáno přímo ze snímaného rozdílu entalpie. To platí pouze za předpokladu, že všechno vytvořené teplo během reakčního procesu bylo zaznamenáno. Pak jsou stupeň konverze a rychlost reakce dány těmito vztahy [50, 51],

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{ISO}} \quad (1.18)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)}{\Delta H_{ISO}} \quad (1.19)$$

kde  $\Delta H_{ISO}$  odpovídá celkovému uvolněnému teplu v izotermním experimentu

Tato metoda nemůže být použita, pokud materiál není zcela vytvrzen, neboť by nebylo zaznamenáno celkové teplo uvolněné během reakce [50].

### Metoda B

Jestliže je provedeno po izotermním měření ještě dynamické měření až do vysoké teploty a získáno reziduální (zbytkové) teplo  $\Delta H_{RES}$ , pak to znamená, že teplo získané izotermním způsobem  $\Delta H_{ISO}$  není celkové teplo reakce. Celkové teplo reakce je pak rovno součtu tepla získaného izotermním postupem a reziduálního tepla. Pro stupeň konverze a rychlost reakce platí [50]:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{ISO} + \Delta H_{RES}} \quad (1.20)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)}{\Delta H_{ISO} + \Delta H_{RES}} \quad (1.21)$$

### Metoda C

Jestliže součet reziduálního tepla a tepla získaného izotermním měřením je menší, než teplo naměřené pro stejnou reakci v dynamickém měření, nelze použít předchozí 2 metody. V tom případě je možno teplo získané dynamickým měřením  $\Delta H_{DYN}$  považovat za celkové teplo reakce. Stupeň konverze a rychlost reakce jsou pak dány [50]:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{DYN}} \quad (1.22)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)}{\Delta H_{DYN}} \quad (1.23)$$

V literatuře je uvedeno [50], že pro některé pryskyřice reakční teplo získané dynamickým způsobem nekoresponduje přesně s celkovým reakčním teplem.

Rozdíly jsou však s výjimkou případu azeotropické kopolymerace [43, 50] tak malé, že teplo získané dynamickým měřením může být považováno za celkové reakční teplo, aniž by prakticky došlo k chybě [50].

#### Metoda D

Jestliže součet reakčního tepla získaného metodou A a reziduálního tepla získaného následným dynamickým scanem je menší, než teplo získané metodou C, znamená to, že jedno z nich není přesně naměřeno, protože jejich součet by měl být roven. Jak uvádí autor [50], může být chyba přisuzována části tepla, které nemůže být zaregistrována při izotermním měření z důvodu citlivosti DSC, případně se ztratí při ustalování DSC na začátku měření. V tom případě, bude jako celkové teplo reakce považováno teplo získané dynamickým postupem a  $\Delta H_t$  a  $(dH/dt)_t$  budou korigovány vzhledem k části tepla, které nebylo registrováno při izotermním postupu. Potom stupeň konverze a rychlost reakce jsou dány:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t (\Delta H_{DYN} - \Delta H_{RES})}{\Delta H_{ISO} \Delta H_{DYN}} \quad (1.24)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)_t (\Delta H_{DYN} - \Delta H_{RES})}{\Delta H_{ISO} \Delta H_{DYN}} \quad (1.25)$$

$\alpha$  a  $d\alpha/dt$ , naměřené na základě předešlých metod, lze použít v empirických vztazích popisujících kinetiku sít'ující reakce.

##### 1.4.2.1 Izotermní kinetická analýza

Vyhodnocením získaných stupňů konverze a rychlostí reakce lze získat empirické rovnice popisující kinetiku sít'ování. Toto vyhodnocení je možné buď analýzou izotermního nebo dynamického scanu [50].

Empirický vztah pro rychlost reakce izotermní analýzy je [50 - 52]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1.26)$$

kde  $k$  je rychlostní konstanta závislá na teplotě,  $f(\alpha)$  je funkce závislá na stupni konverze.

Rychlostní konstanta závislá na teplotě je dána Arrheniovým vztahem [50]:

$$k = k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (1.27)$$

kde  $k_0$  je frekvenční faktor,  $E$  je aktivační energie,  $R$  je univerzální plynová konstanta a  $T$  je vytvrzovací teplota.

Vyhodnocení izotermní analýzy se provádí buď pomocí autokatalytických modelů nebo isokonverzním odvozením. Základní autokatalytický model je [50, 51]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \alpha^m \quad (1.28)$$

kde  $m$  a  $n$  jsou empirické exponenty.

Zlogaritmováním rovnice (28) lze pak  $k$ ,  $m$  a  $n$  vypočítat regresí ze závislosti stupně konverze  $\alpha$  na rychlosti reakce  $da/dt$  [50]:

$$\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right] = \ln k + n \ln(1-\alpha) + m \ln \alpha \quad (1.29)$$

V literatuře se pak vyskytuje ještě čtyřparametrový autokatalytický model [38]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (1.30)$$

$$k_1 = k_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (1.31)$$

$$k_2 = k_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (1.32)$$

Význam exponentů je totožný jako v předchozím případě. Tento model je nejčastěji upřednostňován při reakcích s dlouhou indukční periodou [53].

Izokonverzní odvození lze odvodit substitucí Arrheniovy rovnice (1.27) do vztahu pro rychlost reakce (1.26). Úpravami lze získat pro konkrétní stupeň konverze vztah [50]:

$$\ln t = A + \frac{E}{RT}, \quad (\alpha = ct) \quad (1.33)$$

$$\text{kde } A = \ln \left[ \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \right] - \ln k_0 \quad (1.34)$$

Z rovnice (26) lze získat aktivační energii ze závislosti přirozeného logaritmu času  $t$  na reciproké teplotě. Dalším možným izokonverzním odvozením je:

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln [k_0 f(\alpha)] - \frac{E}{RT}, \quad (\alpha = ct) \quad (1.35)$$

Izokonverzním odvozením na rozdíl od autokatalytického modelu není možné získat rychlostní konstantu Arrheniovy rovnice (1.27) a  $f(\alpha)$  [54].

#### 1.4.2.2 Dynamická kinetická analýza

Při měření za konstantního vzrůstu teploty (dynamickém scanu) je rychlost reakce závislá na rychlosti zvyšování teploty. Všechny tři existující postupy dynamické kinetické analýzy využívají závislosti rychlostí reakce při různých rychlostech dynamického scanu na reciproké teplotě při konstantním stupni konverze. Stupeň konverze a rychlost reakce se vypočítají podle metody C.

První metodou dynamické analýzy je izokonverzní odvození, které je velmi podobné izokonverznímu odvození v případě izotermní analýzy (1.35) a i vyhodnocení je analogické [54]:

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln [k_0 f(\alpha)] - \frac{E}{RT}, \quad (\alpha = ct) \quad (1.36)$$

Dalšími dvěma jsou Ozawova metoda [50, 55] a Kissingerova metoda [50]. Ozawova metoda je definována vztahy [50]:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{dt} = \frac{k_0}{\phi} \int_0^T e^{-(E/RT)} dT \quad (1.37)$$

kde  $\phi$  je rychlost zvyšování teploty v průběhu dynamického scanu. Pak:

$$\log \phi = A' - 0,4567 \frac{E}{RT} \quad (1.38)$$

Pro každý stupeň konverze je  $A'$  konstantní a je rovno:

$$A' = \log \left[ \frac{k_0 E}{g(\alpha) R} \right] - 2,315 \quad (1.39)$$

Kissingerova metoda je na vztahu  $\varphi$  a teploty exotermního píku reakce  $T_p$  [50]:

$$\ln \left[ \frac{\varphi}{T_p^2} \right] = \ln \left[ \frac{k_0 R}{E} \right] - \left[ \frac{E}{RT_p} \right] \quad (1.40)$$

Jak je patrné, dynamickou analýzou je možno určit pouze aktivační energii vytvrzování, s výjimkou Kissingerovy metody, která umožňuje získat i frekvenční faktor  $k_0$  [50].

### 1.4.3 Dielektrická analýza

Dielektrometrie je další technika, pomocí které je možno zjistit kinetické parametry vytvrzování UP, a to na základě jejich dielektrických vlastností. Principem měření je měření permitivity a dielektrického fázového úhlu, které se během síťování mění [19, 56 - 59].

V současnosti jsou již k dispozici i komerčně vyráběná měřící zařízení [58].

### 1.4.4 Ostatní metody

Kinetiku vytvrzování reaktoplastů lze postihnout i dalšími metodami. Každá z těchto metod je založena na sledování některé z vlastností měnící se v průběhu vytvrzování a tuto změnu pak vztahuje ke změně stupně konverze. Mezi další metody patří:

- Dynamická mechanická analýza (DMA) [61 - 64]
- Infračervená absorpční spektroskopie (FTIR) [61, 65, 66, 67, 68]
- Viskozimetrie [69, 70]



## 1.5 Změny vlastností kompozitu během vytvrzování

Během síťovací reakce dochází ke tvorbě nekonečné sítě a pryskyřice přechází z kapalně fáze do pevné, čímž se mění veškeré jejich fyzikální vlastnosti. Na těchto změnách jsou založeny některé měřicí metody, viz. kapitoly 1.4.3 a 1.4.4 (změna viskozity, mechanických a elektrických vlastností). Kromě výše popisovaných se ještě jedná o změnu teploty skelného přechodu, koeficientu teplotní roztažnosti, měrného tepla, hustoty, teplotní a tepelné vodivosti a také objemového smrštění.

### 1.5.1 Teplota skelného přechodu

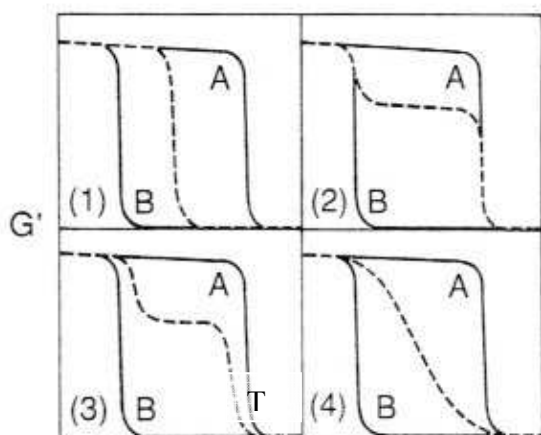
Se zvyšujícím se stupněm konverze v průběhu síťování teplota skelného přechodu roste [63, 71]. Tento nárůst je možno vyjádřit [71]:

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{k_{Tg} \cdot \alpha}{[1 - (1 - k_{Tg})\alpha]} \quad (1.41)$$

Kde  $T_g$  je teplota skelného přechodu vytvrzeného polymeru,  $T_{g0}$  resp.  $T_{g\infty}$  je teplota skelného přechodu při stupni konverze 0, resp. 1. Pro  $k_{Tg}$  platí:

$$k_{Tg} = \frac{\Delta c_{p\infty}}{\Delta c_{p0}} \quad (1.42)$$

Kde  $\Delta c_{p\infty}$  a  $\Delta c_{p0}$  jsou rozdíly tepelné kapacity pryskyřice od tepelné kapacity při stupni konverze 1, resp. 0. Pro isoftalový typ pryskyřice s propandiolem na místě diolu byla naměřena hodnota této konstanty 0,77 [71].



Obr. 1.7: Závislost *elastického* modulu na teplotě směsi dvou polymerů [72].

Na hodnotu  $T_g$  má mírný vliv také teplota vytvrzování [71] a především obsah příměsí a aditiv, viz. obr 1.7. Pro nemísitelné příměsi platí, že se objeví další teplota fázového přechodu. Je-li tedy použita příměs amorfnní, pak se objeví další teplota skelného přechodu (případ 2 a 3). V případě mísitelných příměsí dochází ke snížení a nebo zvýšení  $T_g$  (případ 1) a pokud vzniká kompatibilizovaná směs (blend) s dobrou disperzí přidané složky jako např. v případě LPA, vznikne pozvolný fázový přechod  $T_g$ , vymezený horní a dolní teplotou skelného přechodu složek (případ 4) [72 - 74].

### 1.5.2 Koeficient teplotní roztažnosti

Koeficient teplotní roztažnosti je další měnící se parametr v průběhu vytvrzování. Koeficient teplotní roztažnosti rozeznáváme dvojí: Lineární  $\alpha_T$  a objemový  $\beta$ . Jsou definovány [75, 76]:

$$\alpha_T = \left( \frac{1}{l} \frac{dl}{dt} \right) \quad (1.43)$$

$$\beta = \left( \frac{1}{V} \frac{dV}{dt} \right) \quad (1.44)$$

Vztah mezi nimi je:

$$\beta = 3\alpha_T \quad (1.45)$$

Protože při síťování se pryskyřice mění postupně z kapalně fáze na pevnou, je koeficient objemové teplotní roztažnosti závislý na stupni konverze [38]:

$$\beta_\alpha = (1 - \alpha)\beta_R + \alpha\beta_c \quad (1.46)$$

Kde index  $\alpha$  označuje koeficient objemové teplotní roztažnosti při daném stupni konverze a R a C značí objemovou teplotní roztažnost kapalně pryskyřice (z angl. resin), resp. Vytvrzené pryskyřice (z angl. cured).

Koeficient objemové teplotní roztažnosti je také ovlivněn příměsemi [75]:

$$\beta_s = (1 - x_A)\beta_p + x_A\beta_A \quad (1.47)$$

Kde index S označuje směs, P pryskyřici, a A příměs.  $x_A$  je objemový zlomek příměsi. Tento vztah platí pouze za předpokladu, že se látka chová jako kapalina. Pokud tato podmínka není splněna, pak jsou rovnice popisující  $\beta$  mnohem komplikovanější a závisí na adhezi a tvaru jednotlivých složek [75, 77].

$\beta$  také závisí na teplotě [78]:

$$\beta(T) = \beta(T_0)(1 + k_{T\beta}\Delta T) \quad (1.48)$$

Kde  $T_0$  je teplota na počátku a  $\Delta T = T - T_0$ .  $k_{T\beta}$  je koeficient závislosti objemové teplotní roztažnosti na teplotě a při přechodu přes  $T_g$  se jeho hodnota mění, viz. obr. 1.8 [78]. V okolí  $T_g$  tento vztah není možné použít bez odchylek, neboť se na křivce tvoří malý pík [79]. Výše uvedený vztah platí pouze pro amorfní polymery, protože u krystalických polymerů se  $\beta$  mění při teplotě tání skokově [78].



### 1.5.3 Tepelná kapacita

Tepelná kapacita je definována buď při konstantním tlaku P a nebo objemu V [76, 78]:

$$c_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1.49)$$

$$c_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1.50)$$

U je vnitřní energie látky a H její entalpie. Experimentálně lze snadněji stanovit  $c_p$ , a proto se jí užívá ve výpočtech více [78].

Změnu tepelné kapacity během vytvrzování můžeme zapsat [38]:

$$c_{p\alpha} = (1 - \alpha)c_{pR} + \alpha \cdot c_{pC} \quad (1.51)$$

Kde označení  $\alpha$ , R a C má stejný význam jako v případě závislosti koeficientu objemové teplotní roztažnosti na stupni konverze.

Vliv příměsí je možno zapsat podobně jako v případě  $\beta$  [38]:

$$c_{pS} = (1 - w_A) \cdot c_{pP} + w_A \cdot c_{pA} \quad (1.52)$$

Uvedený vzorec platí pro kompozity s izotropní maticí a anizotropní výztuží a je jej možno zapsat také ve tvaru [2]:

$$c_{pS} = \frac{1}{\rho_{pS}} [\rho_P (1 - x_A) \cdot c_{pP} + x_A \rho_A \cdot c_{pA}] \quad (1.53)$$

Kde indexy P, S a A jsou totožné jako v případě rovnice (47), x je objemový a w hmotnostní zlomek složky.

Také tepelná kapacita závisí na teplotě a jeho závislost se prudce (skokově) mění při  $T_g$ , viz obr. 1.9. Pod  $T_g$  platí [78]:

$$\frac{1}{c_p(298)} \frac{dc_p}{dT} = 3 \cdot 10^{-3} \quad , \text{ maximální odchylka } 5\% \quad (1.54)$$

Pak platí:

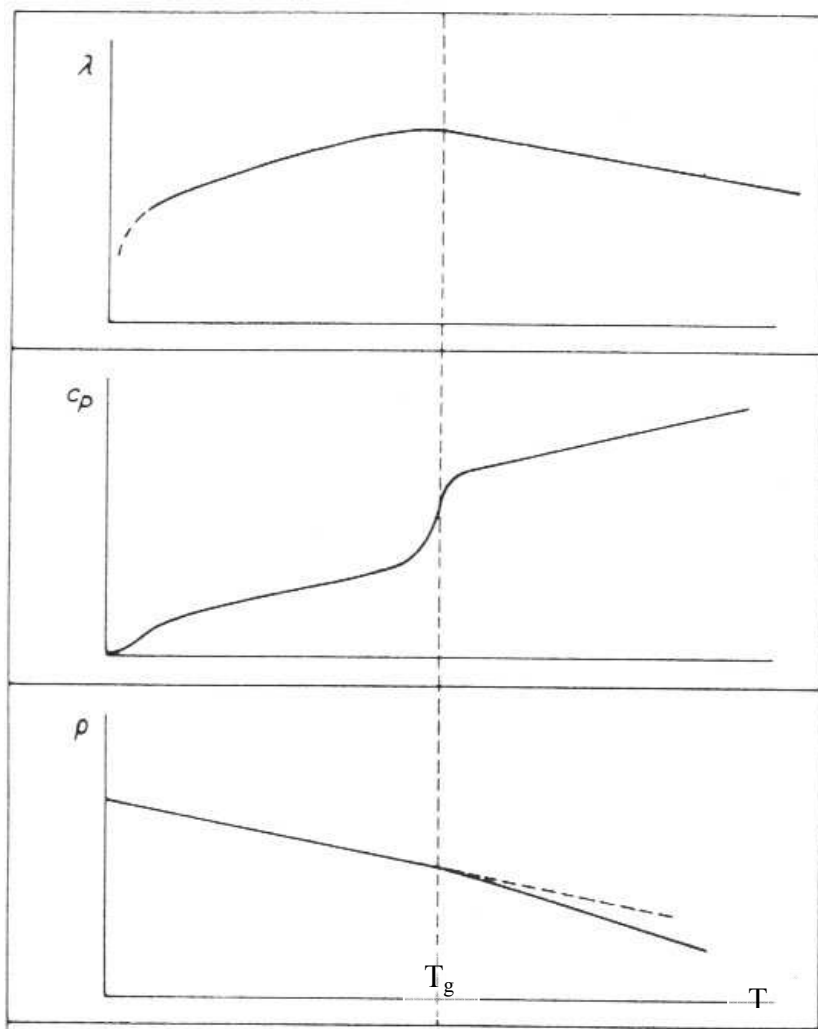
$$c_p(T) = c_p(298) [1 + 3 \cdot 10^{-3} (T - 298)] = c_p(298) [0,106 + 3 \cdot 10^{-3} T] \quad (1.55)$$

Nad  $T_g$  pak přibližně platí vztah [78]:

$$\frac{1}{c_p(298)} \frac{dc_p}{dT} = 1,2 \cdot 10^{-3} \quad (1.56)$$

Pak platí:

$$c_p(T) = c_p(298) [1 + 1,2 \cdot 10^{-3} (T - 298)] = c_p(298) [0,64 + 1,2 \cdot 10^{-3} T] \quad (1.57)$$



Obr. 1.9: Změna tepelné vodivosti, tepelné kapacity a hustoty s rostoucí teplotou [78].

#### 1.5.4 Hustota

Stejně jako ostatní materiálové parametry, tak i hustota je závislá na stupni konverze, a to proto, že se se změnou stupně konverze mění objem, kdežto hmotnost zůstává konstantní. Vztahy je proto možno odvodit od vztahů platících pro objemový koeficient teplotní roztažnosti  $\beta$ . Změnu hustoty pak lze zapsat ve tvaru:

$$\rho = \left( \frac{\rho_0}{\beta \cdot V_0 \Delta T} \right) \quad (1.58)$$

Kde index nula označuje původní stav látky. Tento vztah je možno použít i při změnách teploty, ale opět zde platí omezení při přechodu přes  $T_g$ , viz obr. 1.9.

Pro změnu hustoty při změně stupně konverze je pak předcházející rovnici možno zapsat ve tvaru [38]:

$$\rho_\alpha = (1 - \alpha)\rho_R + \alpha\rho_c \quad (1.59)$$

Indexy rovnice odpovídají indexům použitým v rovnici výpočtu  $\beta$ .

Ze změny hustoty je možné počítat konečné smrštění způsobené vytvrzováním [76, 80].

#### 1.5.5 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost  $\lambda$  ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) je vlastnost, která se vyskytuje ve většině problémů sdílení tepla a popisuje jak snadno teplo prochází materiálem. Je to konstanta vyplývající z Fourierova zákona [2, 81]:

$$q = -\lambda \cdot \nabla T \quad (1.60)$$

Kde  $q$  je vektor hustoty toku tepla.

Závislost tepelné vodivosti na stupni konverze lze nepřímou zapsat vztahem [38]:

$$\frac{1}{\lambda_a} = \frac{x_R}{\lambda_R} + \frac{(1-x_R)}{\lambda_C} \quad (1.61)$$

Kde indexy ve vztahu odpovídají rovnici závislosti koeficientu objemové teplotní roztažnosti  $\beta$  na stupni konverze. Objemový zlomek pryskyřice, podobně jako hustota, je závislý na změně  $\beta$  v průběhu vytvrzování.

Tepelná vodivost silně závisí na přísadách, kdy pro změnu tepelné vodivosti je určující nejen hodnota tepelné vodivosti příměsi, ale také její geometrické rozmístění v látce a její tvar. Mluvíme o tzv. efektivní tepelné vodivosti a pro uniaxiální vláknové kompozity přibližně platí v podélném směru sériový model [82 - 85]:

$$\frac{1}{\lambda_S} = \frac{\lambda_P \cdot \lambda_F}{\lambda_P \cdot (1-x_F) + x_F \cdot \lambda_F} \quad (1.62)$$

V příčném směru přibližně platí paralelní model [2, 82 - 85]:

$$\lambda_S = (1-x_F) \cdot \lambda_P + x_F \cdot \lambda_F \quad (1.63)$$

Pro příměsi ve tvaru částic odvodil Maxwell jednoduchý vztah [86, 87]:

$$\lambda_S = \lambda_P \cdot \frac{\lambda_A + 2 \cdot \lambda_P + 2 \cdot x_A (\lambda_A - \lambda_P)}{\lambda_A + 2 \cdot \lambda_P - x_A (\lambda_A - \lambda_P)} \quad (1.64)$$

Index S označuje směs, P pryskyřic a A příměs.

Hustota s rostoucí teplotou v amorfních polymerech klesá, tepelná kapacita s rostoucí teplotou v amorfních polymerech roste a tepelná vodivost roste přibližně lineárně pouze po  $T_g$  a po té přibližně lineárně klesá, jak je patrné s obr. 1.9 [78].

### 1.5.6 Mechanické vlastnosti

O změně mechanických vlastností v pravém slova smyslu během vytvrzování je obtížné hovořit, protože z počátku je pryskyřice v kapalně fázi a postupně přechází na pevnou fázi. Problém je proto nutno rozdělit na dvě části. Na část,



kdy je pryskyřice ve viskózním stavu a na část, kdy se pryskyřice nachází v pevném stavu. Vztahu viskozity a stupně konverze je věnována kap. 1.4.4.

Za pevný stav lze považovat vytvrzování od bodu gelace až po stupeň konverze 1. Mechanické vlastnosti v tomto intervalu je nejvhodnější popsat pomocí elastického a ztrátového modulu, které charakterizují viskoelastické chování polymerů, a to i při různých teplotách. Měření těchto veličin je obvykle prováděno pomocí DMA, viz. kap. 1.4.4 [62].

### 1.5.7 Objemové změny

Při vytvrzování monomerů dochází vždy k objemovému smrštění. Např. při polymeraci samotného methylmetakrylátu dochází ke změně objemu až o 20,6 obj. %. Smrštění nenasyčených polyesterových pryskyřic je závislé na obsahu monomeru a stupni nenasyčenosti polyesteru a bývá v rozmezí od 6 do 10 obj.%. Takové smrštění je však nežádoucí, neboť v hotovém výrobku vzniká reziduální napětí, jehož důsledkem jsou povrchové deformace a nepravidelnosti, v některých případech i trhliny. Ty mohou mít negativní vliv jak na vzhledové, tak i mechanické vlastnosti profilu. V krajním případě, je-li vyžadována vysoká přesnost, může dojít i k úplné nepoužitelnosti výrobku z důvodu neodpovídajících rozměrů [87]. Dalším důsledkem smrštění UP pryskyřic v kompozitních materiálech jsou nerovnosti povrchu způsobené vyrýsováním vyztužujících vláken v důsledku smrštění polymerní matrice [74].

Objemové změny probíhající při vytvrzování UP pryskyřic, jsou způsobeny jednak smrštěním pryskyřice v důsledku síťovací reakce a také teplotní roztažností, která se projevuje díky exotermické zabarvení reakce a s tím spojenými změnami teplot. Tyto změny je možno popsat rovnicí [88]:

$$\left( \frac{1}{V_0} \frac{dV}{dt} \right)_{\text{celkové smrštění}} = \left( \frac{1}{V_0} \frac{dV}{dt} \right)_{\text{teplotní příspěvek}} - \left( \frac{1}{V_0} \frac{dV}{dt} \right)_{\text{polymerační smrštění}} \quad (1.65)$$

$$\text{kde } \left( \frac{1}{V_0} \frac{dV}{dt} \right)_{\text{teplotní příspěvek}} = \beta_\alpha \frac{dT}{dt} \quad (1.66)$$

Kde  $\beta$  je koeficient objemové teplotní roztažnosti pryskyřice při stupni konverze  $\alpha$ .  $T$  je absolutní teplota a  $t$  je čas.

Smrštění způsobené síťovací reakcí lze vyjádřit [88]:

$$\left( \frac{1}{V_0} \frac{dV}{dt} \right)_{\text{polymerační smrštění}} = B \frac{d\alpha}{dt} \quad (1.67)$$

kde  $B$  je empiricky určená konstanta.

V případě kompozitů jsou objemové změny ovlivněny přidavkem dalších látek jako je např. výtuz kompozitu [89].

## 2 CÍL PRÁCE

Při definování tématu a zpracování dizertační práce byly identifikovány následující cíle:

1. Vypracovat literární rešerši na téma modelování procesu pultruze
2. Vypracovat literární rešerši na téma určování kinetických parametrů vytvrzování reaktoplastů
3. Stanovit metody měření a postup experimentálních prací
4. Navrhnout matematický model sdílení tepla při výrobě kompozitů
5. Změřit kinetiku vytvrzování systému reaktoplastu a určit optimální metodu stanovení kinetických parametrů vytvrzování
6. Srovnat metodu diferenční snímací kalorimetrie a dielektrické analýzy při vytvrzování reaktoplastů; určit optimální přenos dat mezi oběma metodama
7. Stanovit materiálové vlastnosti reaktoplastů před a po vytvrzení
8. Provést matematické modelování sdílení tepla během pultruze pro vybrané systémy reaktoplastů a z modelování stanovit optimální technologické parametry pultruze
9. Provést poloprovozní testy vybraných reaktoplastů při výrobě pultruzních profilů při různých nastaveních technologických parametrů
10. Srovnat výsledky matematického modelování a reálného měření během pultruzního tažení profilů

## **3 ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ**

### **3.1 Použité materiály**

#### **3.1.1 Nenasycená polyesterová pryskyřice**

VIAPAL H 262 (S)

- isoftalový typ
- VÝROBCE VIANOVA KUNSTHARZ
- viskozita  $\eta$  (23 °C): 1,0 –1,2 Pa.s
- hustota  $\rho$  (25 °C): 1170 kg/m<sup>3</sup>
- obsah styrenu 34  $\pm$  1 hmot. %

#### **3.1.2 Iniciátory**

BTBCPK - bis(4-tercbutylcyklohexyl)peroxidikarbonát:

- výrobce AKZO NOBEL, obchodní název - PERKADOX 16
- skupenský stav pevný, bílý prášek
- hustota  $\rho$  (25 °C): 1130 kg/m<sup>3</sup>
- kyslíkové číslo: 3,9
- samovolný rozklad: nad 40 °C

MEKP - methylethylketon peroxid

- výrobce AKZO NOBEL, obchodní označení – Butanox HBO 50
- skupenský stav kapalný
- kyslíkové číslo: 9,9
- samovolný rozklad: nad 60 °C
- pro vytvrzování při 80 až 120 °C a delší době předgelování

### 3.1.3 Ostatní složky a aditiva

Styren:

- hustota  $\rho$  (20 °C): 906 kg/m<sup>3</sup>
- teplota varu: 145 °C
- značná těkavost, hořlavost a nepříznivé fyziologické účinky
- kopolymeruje za normální i zvýšené teploty
- strukturní vzorec :

Separátor PAT 667 :

- výrobce VURTZ, obchodní název PAT 667
- nezneutralizovaný alkohol fosfát
- hustota  $\rho$  (25 °C): 980 kg/m<sup>3</sup>
- viskozita  $\eta$  (27 °C): 165 mPa.s

## 3.2 Použité metody měření

### 3.2.1 Určení reaktivity UP pryskyřic na základě normy ISO 584

K popisu průběhu vytvrzovací reakce bylo využito maximální teploty reakce, času vytvrzení a času gelovatění, které jsou definovány v normě ISO 584 – Plasty – Nenasycené polyesterové pryskyřice [90]. Tato norma slouží k porovnání reaktivity různých pryskyřic při teplotě 80 °C při iniciaci dibenzoylperoxidem. Normu lze použít pro hodnocení reaktivity těch pryskyřic, které při vytvrzování uvolňují teplo. Tedy pryskyřic, u nichž probíhá vytvrzující reakce exotermním způsobem.

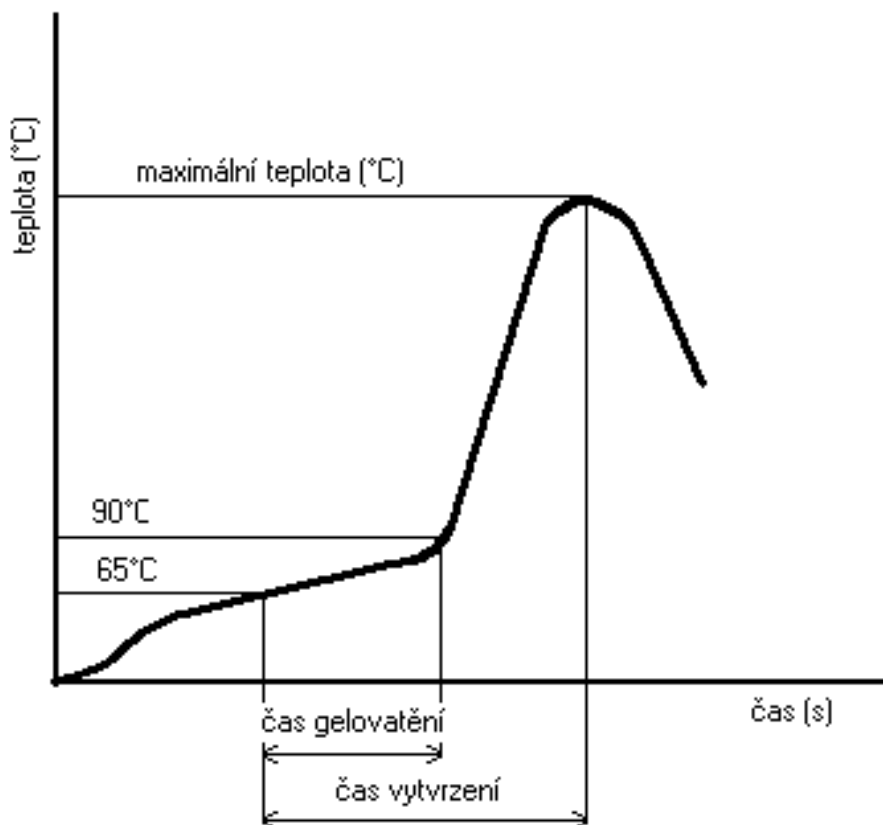
Tato norma může být použita i pro případ, kdy se neporovnávají různá měření z hlediska různých pryskyřic, ale z hlediska různých přísad a jejich množství v jednom druhu polyesterové pryskyřice. V našem případě nebyla norma dodržena, tudíž výsledky obsažené v práci nejsou absolutní. Nicméně jich lze využít jako relativních pro srovnání mezi sebou.

Při vytvrzování se pryskyřice postupně dostává do třech stavů, které jsou definovány v normě. Prvním stavem, ve kterém se pryskyřice při vytvrzování nachází, je stavu viskózní kapaliny a ten trvá do teploty 65 °C. Od 65 °C nastává stav druhý, stav gelu, který je počátkem vytvrzovací reakce a trvá do teploty 90 °C. Tento stav je důležitý ze zpracovatelského hlediska, protože vytvrzovanou UP pryskyřici je možno ještě tvarovat. Dosažením 90 °C je definováno ukončení stavu gelu a konečný tvar pryskyřice je zafixován. Po dosažení 90 °C rychle roste stupeň konverze vytvrzované pryskyřice a při dosažení maximální teploty reakce je již UP pryskyřice z větší části vytvrzena [90].

Výstupem měření je graf závislosti teploty na čase, viz. obr. 3.1. Z takto získaného grafu byly odečteny tyto veličiny definované normou ISO 584 [90]:

- Maximální teplota reakce ( °C) – je definována jako teplotní maximum.

- Čas vytvrzení (s) – je definován jako čas od bodu, kdy vzorek dosáhne teploty 65 °C, do doby, kdy vzorek dosáhne maximální teploty.
- Čas gelovatění (s) - je definován normou jako čas od bodu, kdy vzorek dosáhne teploty 65 °C, do doby, kdy vzorek dosáhne teploty 90 °C.



*Obr. 3.1: Průběh teploty při vytvrzovací reakci*

Každý koncentrační poměr byl měřen dvakrát. Jestliže se maximální teploty těchto dvou měření lišily o více jak 5 °C, pak měření bylo prováděno znovu. Oba časy se nesměly lišit o více než 10 %. Výslednými hodnotami jsou jejich průměry [91].

Před samotným vyhodnocováním získaného průběhu teploty během vytvrzující reakce je nutné provést kalibraci, kterou se určí počet dílků odpovídající 1 °C. Kalibrace byla prováděna pro rozmezí teplot 25 až 200 °C [92-94].

### 3.2.2 DSC analýza

Diferenciální snímací kalorimetrii byla věnována kapitola 1.4.2. Byla prováděna na přístroji Perkyn-Elmer Pyris 1 a Mettler Toledo DSC 1, které jsou oba vybaveny dvěma oddělenými píčkami a intracoolerem. Každá píčka je vybavena termočlánkem a odporovým topením sloužícím k udržení konstantní teploty.

Používány byly hermeticky uzavíratelné hliníkové misky Perkyn-Elmer a nebo Mettler. Kalibrace byla prováděna indiem ( $T = 156,6$  °C) a používány byly následující teplotní režimy:

- Izotermní scan pro zjišťování kinetických parametrů vytvrzování s následným dynamickým scanem pro zjištění reziduálního tepla vytvrzování: 1 minuta temperace na 30 °C, izotermní scan na zvolené teplotě až po dotvrzení. Chlazení na 30 °C rychlostí 200 °C/min a následné zahřívání na 250 °C rychlostí 20 °C/min.
  - Zvolené teploty pro izotermní scan byly: 58, 60, 62, 65 a 68 °C
- Dynamický scan pro zjišťování celkového tepla reakce: 1 minuta temperace na teplotě 30 °C a následný ohřev od 30 do 250 °C zvolenou rychlostí
  - Zvolené rychlosti pro dynamický scan byly: 7.5, 10, 15 a 20 °C/min

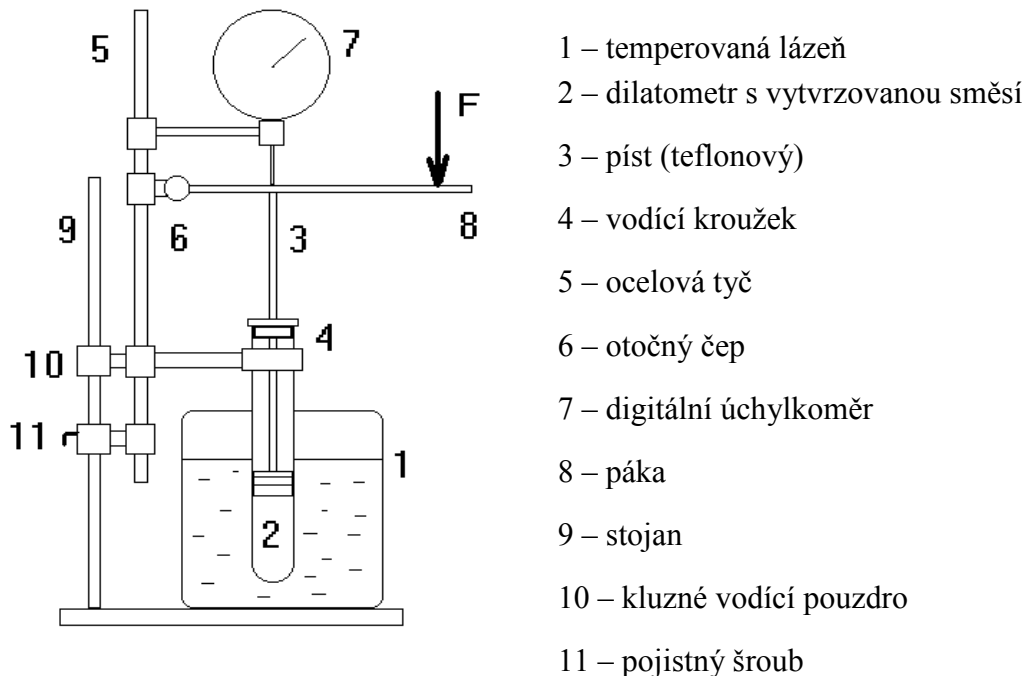


### 3.2.3 Dilatometrie

#### 3.2.3.1 Popis laboratorního měření

Měření objemového smrštění UP pryskyřic popisuje norma ČSN 641312 [95]. Pro naše měření však tato norma není příliš vhodná, protože popisuje pouze konečné smrštění vytvrzené UP pryskyřice a neříká nic o průběhu tohoto smrštění během vytvrzování. V literatuře je sice zmiňováno několik dilatometrů vyvinutých pro měření smrštění UP pryskyřice v průběhu vytvrzování, ale tyto jsou vždy upraveny pro konkrétní měření, případně jsou příliš složité [96-99].

Pro měření v průběhu vytvrzování byla navržena aparatura, jejíž princip je patrný z obr. 3.2. Pomocí této aparatury je možno sledovat pohyb pístu v dilatometru a je možno zaznamenávat jeho polohu v daných časových intervalech. Celá aparatura je sestrojena tak, že je možno měnit teplotu lázně a sílu působící na píst. Poloha pístu byla snímána digitálním úchylkoměrem MITUTUYO o rozsahu  $-7$  až  $+7$  mm s přesností na  $0,01$  mm.



Obr. 3.2: Schéma aparatury měřící smrštění

Působící síla byla upravována tak, aby píst působil tlakem 0,22 MPa. Pouze pro experiment se zvýšeným tlakem byla síla nastavena tak, aby působící tlak byl 0,27 MPa. Hodnoty tlaku jsou orientační, protože nebyly korigovány na tření pístu v dilatometru. Více o metodě a vyhodnocení měření je uvedeno [91].

### 3.2.3.2 Vyhodnocení výsledků objemové roztažnosti na laboratorním zařízení

Pomocí námi navrženého dilatometru je také možno zjistit koeficient objemové roztažnosti kapalin i pevných látek, a to v širokém rozsahu teplot. Pro kapalné látky je objemová roztažnost dána vztahem:

$$\beta = \frac{P_{\infty}}{v_0 \Delta T} \quad (3.1)$$

Kde  $\Delta T$  je rozdíl teplot a ostatní symboly jsou totožné se symboly ve výpočtech smrštění. Z měření při různých teplotách je možno stanovit teplotní závislost  $\beta$ .

V případě tuhých látek je situace trochu složitější, protože pístem lze měřit jen koeficient délkové teplotní roztažnosti, který však v tomto případě je ovlivněn odporem pístu. Z toho důvodu je možno měřit tak, že měřený vzorek ponoříme do známého objemu oleje a měříme opět posun pístu. Koeficient objemové teplotní roztažnosti pak je nutno korigovat na objem a koeficient objemové teplotní roztažnosti oleje [91].

### **3.2.3.3 Měření smrštění na pultruzně tažených profilech**

Pultruzní profily s různým obsahem LPA byly vyrobeny v 5M s.r.o. pultruzí. Rychlost tažení byla 0.30 m/min, průměr pultruzní hlavy byl 9,85 mm a teplota formy byla 156°C. Smrštění bylo stanoveno měřením průměru a srovnáním s průměrem pultruzní hlavy. Za objemové smrštění bylo považováno příčné smrštění profilu, podélné smrštění bylo zanedbáno.

### **3.2.4 Dielektrická analýza**

#### **3.2.4.1 Laboratorní měření**

Nejdříve bylo provedeno laboratorní měření dielektrické analýzy použitého materiálu a srovnáno s metodou DSC. Dielektrická analýza byla měřena v tzv. diferenciálním zapojení, kdy od získaného DA signálu vytvrzované pryskyřice byl odečten DA signál vytvrzené pryskyřice. Průměr zkumavek, ve kterých byly vzorky umístěny, byl 7 mm.

#### **3.2.4.2 Poloprovozní experimenty dielektrickou analýzou**

Poloprovozní experimenty byly prováděny na testovacím zařízení simulujícím pultruzi, na kterém byla použita pultruzní hlava o průměru 9,85 mm a délce 600 mm s jednou topnou sekcí. Ta byla temperována na 170, 180, 190 a 200°C. Měření byla prováděna při rychlostech tažení 15, 20, 25, 30 a 40 m/min. Pultruzní profil byl vyztužený skleněným vláknem a jako polymerní matrice byl použit systém pryskyřic uvedený v kapitole 3.3. Teplota byla snímána FeCo termočlánkem.

Dielektrický signál byl snímán Cu sondou proti stěně pultruzní hlavy, která sloužila jako druhá deska kondenzátoru. Byla snímána změna napěťového signálu U jako odezva DA a fázový posun. Vyhodnocovány byly následující parametry:

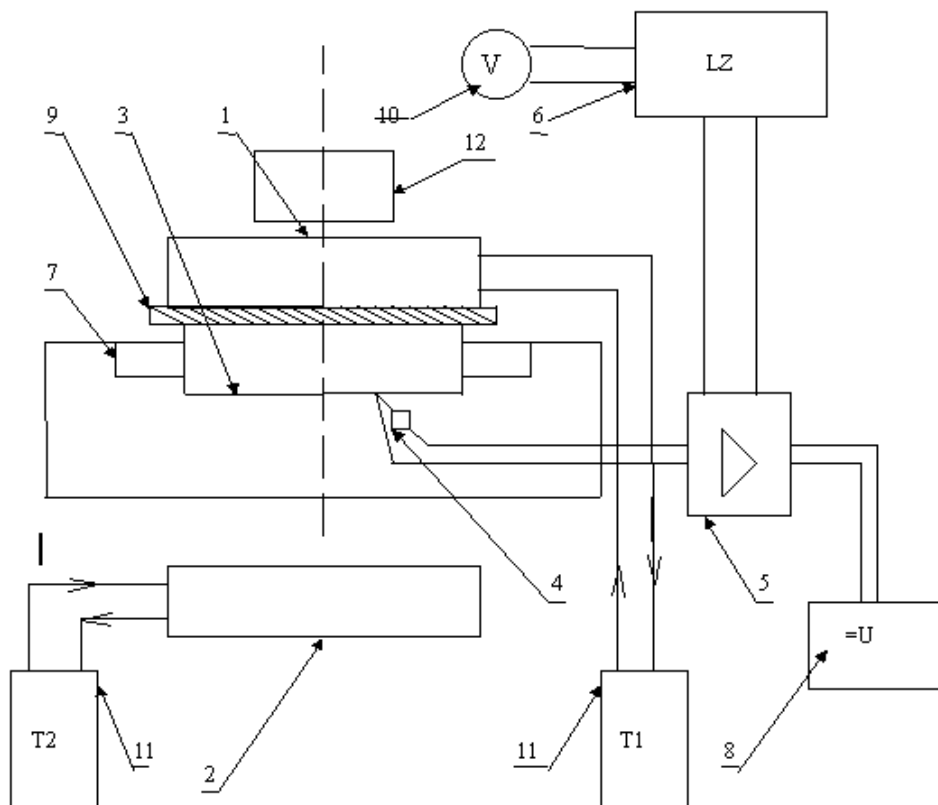
Minimum DA, které odpovídá nejnižší naměřené viskozitě

Maximum teploty, které odpovídá největší rychlosti reakce

## 3.2.5 Měření tepelné vodivosti

### 3.2.5.1 Fitchova metoda

Pro měření tepelné vodivosti byla sestrojena aparatura vlastní konstrukce podle Fitche. Blokové schéma měřicí aparatury je zobrazeno na obr. 3.3.



Obr.3.3: Blokové schéma měřicí aparatury

- |  |                                      |
|--|--------------------------------------|
| 1 – temperační deska pro teplotu $t_1$ | 7 – izolační kryt měřícího válečku   |
| 2 – temperační deska pro teplotu $t_2$ | 8 – stabilizovaný stejnosměrný zdroj |
| 3 – měřící váleček                     | 9 – měřený vzorek                    |
| 4 – teplotní čidlo KB 109G             | 10 – voltmetr                        |
| 5 – zesilovač                          | 11 – termostaty                      |
| 6 – liniový zapisovač TZ4620           | 12 – závaží                          |

Hlavní částí aparatury je blok 1- temperovaná mosazná deska (1), jejíž teplota  $t_1$  je udržována na konstantní hodnotě po celou dobu měření. Teplota je

provedena pomocí termostatu T1. Neméně důležitou částí je měřící váleček (3), který je teplotně izolovaný pomocí prstence z PUR (7).

Před vlastním začátkem měření je nutná temperace měřícího válečku a zkoušeného vzorku (9) na teplotu  $t_2$ . Tuto temperaci nám zajišťuje blok 2- v pořadí druhá temperační deska (2) a termostat T2. Pro přesné snímání teploty na povrchu měřeného vzorku je k měřicímu válečku připojeno teplotní čidlo (4) a dále pak zesilovač (5). Tento zesilovač je napájen ze stabilizovaného zdroje stejnosměrného napětí (8).

Pro kontrolu nastaveného napěťového zesílení byl k zapisovači připojen voltmetr (10).

Zesílený napěťový signál je dále převeden na liniový zapisovač (6), který umožní získat grafický záznam časové závislosti teplotních změn v průběhu celého měření.

Tato aparatura byla sestavena podle Fitchova přístroje, avšak s několika změnami, kterými se sleduje zlepšení vlastností této měřící metody.

Liniový zapisovač odstraní chybu ve vlastním vyhodnocení, způsobenou vizuálním sledováním diferenciálních teplot povrchu měřeného vzorku na galvanometru při původním řešení přístroje. Další zpřesnění přináší zapojení varikapu se zesilovačem. Toto zapojení nám odstraní kmitání zapisovače způsobené zejména nepředpokládanými nárazy v síti. Konečný zápis teplotní závislosti je tedy přesnější vzhledem k původnímu záznamu.

Před měřením je měřící váleček (3) spolu se vzorkem (9) vytemperován pomocí termostatu T2 na teplotu  $t_2$ . Teplota měřícího mosazného válečku a vzorku je funkcí času  $\tau$ . Počáteční teplota  $t(0) = t_2$  (při srovnávacích měřeních se tato teplota pohybovala kolem  $35^\circ\text{C}$ ). Doba temperace je 5 minut.

Teplota bloku 1- temperační desky (1) je po celou dobu měření udržována na konstantní hodnotě  $t_1 = 25^\circ\text{C}$ .

V okamžiku, kdy je měřící váleček i vzorek vytemperován na teplotu  $t_2$  jsou k sobě měřící váleček s blokem 1- temperační deskou (1) přiloženy a je také spuštěn posuv papíru zapisovače, přičemž měřený vzorek je umístěn mezi jejich styčné plochy.

Pomocí teplotního čidla je snímána změna teploty měřícího válečku až do vyrovnání teplot válečku i vzorku na hodnotu  $t_1$ . Z grafického záznamu odečítáme výchylky vzhledem k rovnovážnému stavu, za předpokladu lineární závislosti mezi napětím a teplotou. Tyto výchylky v mm pak odpovídají určité teplotě. Počet bodů k vyhodnocení se pohyboval kolem 15.

Naměřená závislost se vyhodnocuje nelineární regresí podle dále uvedeného matematického modelu pomocí programu MAREG, do kterého zadáváme počáteční odhady  $A'$ . V tabulkách jsou uváděny směrodatné odchylky odhadu  $A_1$ . V nich jsou zahrnuty také ztráty. Vzhledem k jejich velikosti je chyba v uváděných odchylkách zanedbatelná.

Tloušťky jednotlivých vzorků byly změřeny pomocí běžně dostupného mikrometru. V případě nerovností povrchů vzorků byla tato odstraněna nanesením vyrovnávací vrstvy hliníkové pasty. Tepelná kapacita této vyrovnávací vrstvy je vzhledem k tepelné kapacitě měřícího válečku zanedbatelná.

Vlastní měření jednotlivých vzorků bylo provedeno tak, abychom dosáhli včetně temperační desky (1) tlaku  $9,807.103 \text{ Pa}$ , který je způsoben zatížením  $100 \text{ g.cm}^{-2}$ . Hodnota tlaku je potřeba pro dosažení dostatečného kontaktu mezi styčnými plochami přístroje a měřeným vzorkem.

Tato přítlačná síla byla převzata na základě předchozích měření na stejné aparatuře.

Pro odvození matematického modelu popisující závislost teploty měřícího válečku na čase vycházíme z následující bilance tepla.

$$-K \frac{dt}{d\tau} = \frac{S\lambda(t-t_1)}{\delta} + B(t-t_1) \quad \begin{matrix} 0 < \tau < \infty \\ t_2(0) = 35^\circ \text{C} \end{matrix} \quad (3.2)$$

kde K je tepelná kapacita měřicího válečku ( $\text{J.K}^{-1}$ )

S plocha vzorku ( $\text{m}^2$ )

$\lambda$  tepelná vodivost ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

t snímaná teplota měřicího válečku ( $^\circ\text{C}$ )

$t_1$  teplota temperaèní desky (1) ( $^\circ\text{C}$ )

$t_2$  počáteèní teplota měřicího válečku ( $^\circ\text{C}$ )

$\delta$  tloušťka vzorku (m)

B koeficient tepelných ztrát ( $\text{J.K}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )

$\tau$  čas (s)

pro B platí:

$$B = \alpha \cdot S_z \quad (3.3)$$

kde  $\alpha$  je koeficient přestupu tepla ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ )

$S_z$  plocha, na níž dochází ke ztrátám ( $\text{m}^2$ )

Pravá strana rovnice (3.2) představuje tok tepla přes hmotu vzorku bloku 1 do měřicího válečku. Zde jsou započítány i ztráty tepla vzniklé přirozeným prouděním vzduchu kolem měřicího přístroje.

Levá strana rovnice (3.2) představuje akumulaci tepla v měřicím válečku prezentovanou jako jeho časovou změnu teploty.

Rovnice (3.2) je homogenní diferenciální rovnice prvního řádu. Jejím řešením je rovnice (3.4):

$$t = t_1 - (t_1 - t_2(0)) \cdot \exp(-(A_1 + A_2) \cdot \tau) \quad (3.4)$$

kde pro  $A_1$  a  $A_2$  platí vztahy:

$$A_1 = \frac{S\lambda}{\delta K} \quad (3.5)$$

$$A_2 = \frac{B}{K} \quad (3.6)$$

Celé zařízení je konstruováno způsobem, aby ztráty byly co nejmenší. Proto je také nastavení teploty  $t_1$  koncipováno tak, aby se tato teplota pohybovala v oblasti teploty, která je srovnatelná s okolní teplotou v laboratorní místnosti.

Vzhledem k původnímu měřicímu zařízení podle Fitcha jsou zde významné konstrukční zásahy. Jsou jimi především větší tepelná kapacita měřícího válečku a odlišná velikost měřící plochy tohoto válečku. Další změnou je způsob měření teploty. Funkci teplotního čidla zastává polovodičová dioda - varikap KB109G, se kterou vzhledem k její konstrukci (katodový vývod je v dobrém kontaktu s PN přechodem) dosáhneme velmi malé teplotní setrvačnosti odezvy na změnu okolní teploty. Úbytek napětí na této diodě je snímán NF zesilovačem, přes který je napěťový signál dále veden na liniový zapisovač TZ 4620.

Metoda byla prověřena a použita již v předešlých měřeních. Pro ověření metody byl proměřen pryžový standard a bílá zdravotní pryž. Bylo provedeno srovnávací měření na Fitchově přístroji upraveném Květoněm.

Měření byla prováděna z teploty 35 °C na teplotu 25 °C. Teplota laboratorní místnosti byla také 25 °C. S touto podmínkou je tvořen i matematický model, který je odvozen za předpokladu, že se teplota ustálí rovná teplotě v laboratoři.



Odchylka hodnot vypočtených podle modelu a skutečně naměřených hodnot byla maximálně  $\pm 0,05$  °C, což odpovídá přesnosti použitých zařízení (termostaty, termočlánek, voltmetr, grafický výstup zapisovače).

Vlastní vyhodnocení součinitele tepelné vodivosti se provádělo nelineární regresí podle matematického modelu určeného pro uvedenou aparaturu.

### 3.2.5.2 Nestacionární metoda

#### 3.2.5.2.1 Popis metody

Metoda spočívá na principu měření teploty termočlánkem uprostřed válcovitého tělíska o průměru 15 mm během ohřevu a během chlazení. Vzorek byl vložen do termostatu na teplotu 25°C a byl temperován do ustálení teploty uprostřed vzorku. Po té byl vzorek vložen do termostatu o teplotě 65°C a byly zaznamenány teploty uprostřed vzorku až do ustálení na teplotě termostatu. Po té byl vzorek vložen do termostatu o teplotě 25°C a byly zaznamenány teploty uprostřed vzorku až do ustálení na teplotě termostatu. Ze závislosti teploty na čase byla tepelná a teplotní vodivost vzorku určena na základě následujícího odvození [100-102]:

Teplotní vodivost může být vyjádřena:

$$a = \frac{\lambda}{c\rho} \quad (3.7)$$

**a** teplotní vodivost,  $\text{m}^2\text{s}^{-1}$

**$\lambda$**  tepelná vodivost,  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$

**$\rho$**  hustota,  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

**c** měrné teplo za stálého tlaku,  $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$

Diferenciální bilancí energie, když vedení tepla probíhá v tuhé látce podle Fourierova zákona a když tepelná vodivost je konstantní, získáme tzv. Fourierovu rovnici.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\nabla^2 T \quad (3.8)$$

kde  $t$  je čas, s.

Rovnice (3.8) je definována na oblasti prostoru (uvnitř oblasti, ne na hranici), kterou zaujímá homogenní tuhá látka. Popisuje teplotní pole v tuhé látce, jak se vyvíjí v čase. Rovnice (3.8) je parciální diferenciální rovnice druhého řádu parabolického typu. Přísluší k ní počáteční podmínka a okrajové podmínky definované na hranici oblasti.

Okrajové podmínky se dělí na jednotlivé druhy. Okrajová podmínka 1. druhu předepisuje hodnotu teploty na hranici. Okrajová podmínka 2. druhu předepisuje tepelný tok přes hranici. Okrajová podmínka 3. druhu popisuje situaci, kdy přes povrch tuhé látky (přes hranici) dochází ke sdílení tepla do proudící tekutiny. Okrajová podmínka 4. druhu popisuje sdílení tepla na dokonalém styku dvou různých tuhých látek.

Někdy se pro popis vedení tepla v tuhé látce použije rovnice (3.8), i když se nejedná o homogenní látku, jako například lehčená hmota, izolační vláknitý materiál, useň, prášek, granulát apod. I pro takové materiály často rovnice (3.8) platí s dostatečnou přesností. Parametr rovnice se pak označuje jako efektivní teplotní vodivost. Podobně se zavedou efektivní hodnoty v rovnici (3.7).

Měření teplotní vodivosti se provádí tak, že měřený plast nebo pryž ve tvaru zkušebního tělíska (nejčastěji váleček nebo hranolek) je vytemperován v termostatu na konstantní teplotu, potom je umístěn do druhého termostatu temperovaného na jinou konstantní teplotu. Vhodným zařízením - nejčastěji pomocí termočlánku - jsme schopni měřit závislost teploty v určitém místě zkušebního tělíska na čase. Teplotní vodivost pak získáme vyhodnocením této závislosti.

Matematický popis průběhu teplotního pole na čase pro zkušební tělíska tvaru hranolku, za předpokladu okrajových podmínek 1. druhu a konstantní tepelné vodivosti, bude následující (souřadnice jsou rovnoběžné s hranami, počátek je umístěn do středu tělíska).

$$-b_1 < x < b_1 \tag{3.9}$$

$$-b_2 < y < b_2 \tag{3.10}$$

$$-b_3 < z < b_3 \quad t > 0 \tag{3.11}$$

$$T(x, y, z, 0) = T_1 \quad (3.12)$$

$$T(-b_1, y, z, t) = T_2 \quad (3.13)$$

$$T(b_1, y, z, t) = T_2 \quad (3.14)$$

$$T(x, -b_2, z, t) = T_2 \quad (3.15)$$

$$T(x, b_2, z, t) = T_2 \quad (3.16)$$

$$T(x, y, -b_3, t) = T_2 \quad (3.17)$$

$$T(x, y, b_3, t) = T_2 \quad (3.18)$$

$T_1$  je teplota prvního termostatu,  $T_2$  je teplota druhého termostatu, tělísko má tvar hranolku o rozměrech  $2b_1 \times 2b_2 \times 2b_3$ .

Rovnice (3.9) s počáteční podmínkou (3.10) a okrajovými podmínkami (3.13) až (3.18) je lineární, řešení lze nalézt např. Laplaceovou transformací s využitím superpozice řešení jednorozměrné úlohy. Řešení lze také vyhledat v literatuře zabývající se vedením tepla v tuhých látkách. Obdobně pro zkušební tělísko tvaru válečku. Přibližné řešení, které platí pro průběh teploty blízký se ustálenému tvaru, má tvar

$$\frac{T_2 - T}{T_2 - T_1} = \left(\frac{4}{\pi}\right)^3 \cos \frac{\pi x}{2b_1} \cos \frac{\pi y}{2b_2} \cos \frac{\pi z}{2b_3} \exp\left(\frac{-at}{K}\right) \quad (3.19)$$

kde konstanta  $K$  je

$$K = \left[ \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 \left( \frac{1}{b_1^2} + \frac{1}{b_2^2} + \frac{1}{b_3^2} \right) \right]^{-1} \quad (3.20)$$

Vztah (3.19) platí s dostatečnou přesností pro  $0 < \frac{T_2 - T}{T_2 - T_1} \leq 0,5$ . Když měříme teplotu ve středu tělíska, tak se vztah (3.17) ještě zjednoduší, neboť  $x = y = z = 0$ .

Teplotní vodivost se získá vyhodnocením naměřené závislosti teploty ve středu tělíska na čase a z rozměrů tělíska. Při všech dále uvedených vyhodnoceních je možno brát místo teploty údaje na voltmetru nebo délky na lineárním zapisovači. Vztah mezi napětím termočlánku a rozdílem teplot považujeme vzhledem k malé absolutní hodnotě rozdílu teplot za lineární.

### 3.2.5.2.1 Grafické vyhodnocení

Rovnici (3.19) linearizujeme pro  $T_2 > T$  (ohřev zkušebního tělíska) do tvaru (symbolem  $T$  označujeme zjednodušeně funkci  $T(0, 0, 0, t)$ )

$$\ln\left[\frac{(T_2 - T)}{T_2 - T_1}\right] = \ln\frac{4}{\pi^3} - \frac{at}{K} \quad (3.21)$$

Do grafu nanášíme  $\ln(T_2 - T)$ , tj. přirozený logaritmus vzdálenosti od ustálené hodnoty, v závislosti na čase  $t$ . Po proložení bodů přímkou odečtete směrnici  $a_2$  závislosti

$$\ln\left(\frac{T_2 - T}{T_2 - T_1}\right) = a_1 + a_2 t \quad (3.22)$$

Teplotní vodivost pak vypočteme ze vztahu

$$\mathbf{a} = -\mathbf{a}_2 \mathbf{K} \quad (3.23)$$

V případě, že tělísko je válcového tvaru, pak pro  $K$  platí:

$$\mathbf{K} = \frac{1}{\left(\frac{2,405}{r}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{l}\right)^2} \quad (3.24)$$

### **3.2.6 Scanovací elektronová mikroskopie SEM**

Také se nazývá rastrovací elektronová mikroskopie. Využívá interakce úzkého paprsku elektronů s povrchem preparátu, který sleduje (řádkuje). Při interakci elektronů o vysoké energii (krátké vlnové délce) s kovovou strukturou povrchu preparátu dochází ke generování více druhů záření, z nichž má největší význam emise tzv. sekundárních elektronů. Množství těchto sekundárních elektronů je závislé na úhlu dopadu primárního paprsku. Detektor sekundárních elektronů převádí jejich množství na elektrický signál, který synchronně moduluje jas pozorovací obrazovky. Rozlišovací schopnost je dána minimální velikostí fokusovaného elektronového paprsku a je přibližně 4 až 10 nm [103-106].

Pro měření byl použit mikroskop JEOL 135 se softwarem Satellite Tescan při zvětšeních 200, 1000, 2000, 4800, 10 000 a 20 000 a Philips XL 30 CP při zvětšeních 50, 2000, 3000 a 4000.

### 3.3 Příprava směsí

Každá směs je složena z pryskyřice, systému iniciátorů a separátoru. Dávkování ostatních látek, ať už v hmotn. % nebo dsk, je počítáno na dodávanou pryskyřici VIAPAL H 262 S (reprezentuje 100 dsk).

V průběhu experimentu byla testována reaktivita 1 iniciačního systému UP pryskyřice. Byl to Systém I:

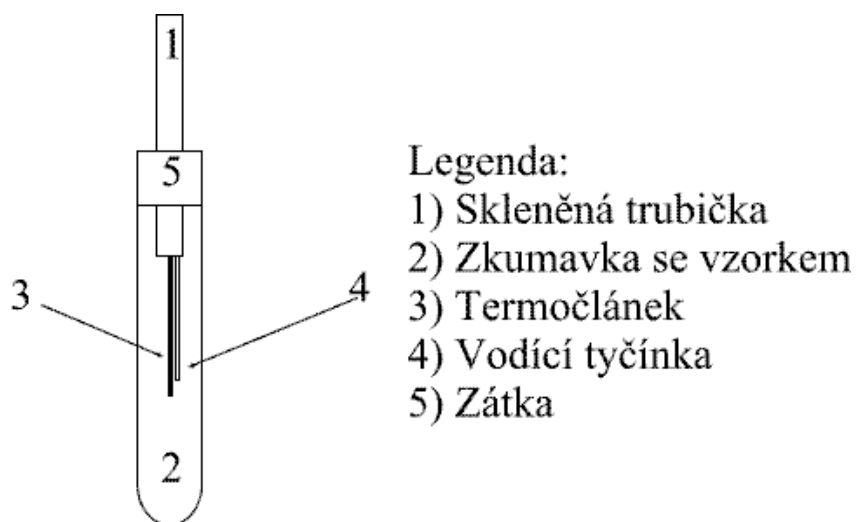
VIAPAL H262S	100 dsk
Butanox HBO 50	0,75 dsk
Perkadox 16	1,5 dsk
Styren	2 dsk

Samotné míchání směsi probíhalo následovně: první byl navažován práškový peroxid a následně styren, ve kterém se peroxid rozpustil. Tím se předešlo problémům s rozmícháváním prášku v pryskyřici, což urychlilo míchání a zamezilo vzniku vzduchových bublin v pryskyřici. Navažování dalších komponent muselo probíhat co nejrychleji, protože styren je těkavý. Další látky se přidávaly v pořadí: 2. peroxid, separátor a pryskyřice, příp. aditivum nebo sklo. Podrobněji je míchání směsí rozepsáno [91].

### 3.4 Příprava vzorků

#### 3.4.1 Měření reaktivity UP pryskyřic

Vzorky pro měření reaktivity vytvrzované směsi byly připravovány ve tvaru válce tak, že do zkumavky byla nalita zamíchaná směs UP do výšky 70 – 80 mm tak, aby nevznikaly bubliny. Pak byla zkumavka uzavřena zátkou s předem vystředěným termočlánkem. Byla použita zkumavka o vnitřním průměru 15,9 mm a tloušťce stěny 1 mm. Dále byly použity zkumavky o průměru 11 a 5 cm. V experimentech byl používán termočlánek z konstantanu a železa. Schéma je patrné z obr. 3.4.



Obr. 3.4 Schéma uložení termočlánu při měření reaktivity UP pryskyřice

#### 3.4.2 Dilatometrie

Připravená směs byla nalita do skleněného dilatometru do výšky  $100 \pm 3$  mm tak, aby neulpěla na stěně. Do dilatometru byl pečlivě vtlačen píst tak, aby mezi pístem a UP pryskyřicí nezůstal žádný vzduch. Na dřík pístu byl nasazen středící kroužek a dilatometr vložen do stojanu, viz. obr. 3.2. Byly použity skleněné dilatometry ve tvaru trubice se zataveným koncem o průměru 9,62 mm.

### 3.4.3 Scanovací elektronová mikroskopie

Vzorek vytvrzený v průběhu dilatometrických měření byl rozřezán napříč. Tím vznikl disk o tloušťce 1 - 2 mm. Tento disk byl zlomen v kleštích tak, aby lomová plocha byla rovná a pravidelná. Po té byl zbytek disku odřezán tak, že zbyl pásek o délce šířky vzorku z dilatometrie, tloušťky 1-2 mm a výšky cca 3 mm. Tento vzorek byl ponechán v dichlormethanu po dobu 10 minut, a pak osušen filtračním papírem. Na bločky používané pro scanovací elektronovou mikroskopii byl vzorek přilepen pomocí nevodivé lepicí pásky naleptanou lomovou plochou vzhůru. Potom byl vzorek pozlacen a analyzován mikroskopem.

Vzorky kompozitu, pultruzního profilu kruhového průřezu o průměru 10 mm taženého rychlostí  $30 \pm 2$  cm/min při teplotě hlavy  $156 \pm 2$  °C, byly řezány diamantovým kotoučem na disky o tloušťce cca 2 mm. Postup přípravy vzorků byl stejný jako v případě vzorků z dilatometrického měření, pouze v dichlormethanu byly ponechány 5 minut, protože při delších časech se již začala separovat vlákna kompozitu. Pro výrobu těchto profilů byla použita standardní směs pryskyřic a směsi pryskyřice a aditiva NORPOL 9885 a URALLOY LP 85-05.

### 3.4.4 Tepelná vodivost

Pro měření tepelné vodivosti kompozitů se vzorky připravily řezáním diamantovým nástrojem tyče vyrobené pultruzí. Skelná vlákna v tyči jsou orientována podél kruhového průřezu.

Byly připraveny dva druhy vzorků:

řez kolmo na vlákna (kolmo na směr osy tyče), série vzorků a)

řez podél (ve směru osy tyče a vláken), série vzorků b)

Řezné plochy byly upraveny broušením do hladkého povrchu a na rovnoměrnou tloušťku.



Dále byl připraven vzorek čisté pryskyřice odléváním a na potřebný rozměr byl opět zařezán diamantovým nástrojem a broušen.

Pro měření nestacionární metodou byla pryskyřice vytvrzena ve zkumavce o průměru 15,5 mm a délce 150mm pod tlakem pístu 0,6 MPa s vloženým termočlánkem uprostřed. Teplota vytvrzení byla 110°C po dobu 900s. Po vytvrzení byl vzorek ochlazen a vyjmut ze zkumavky.

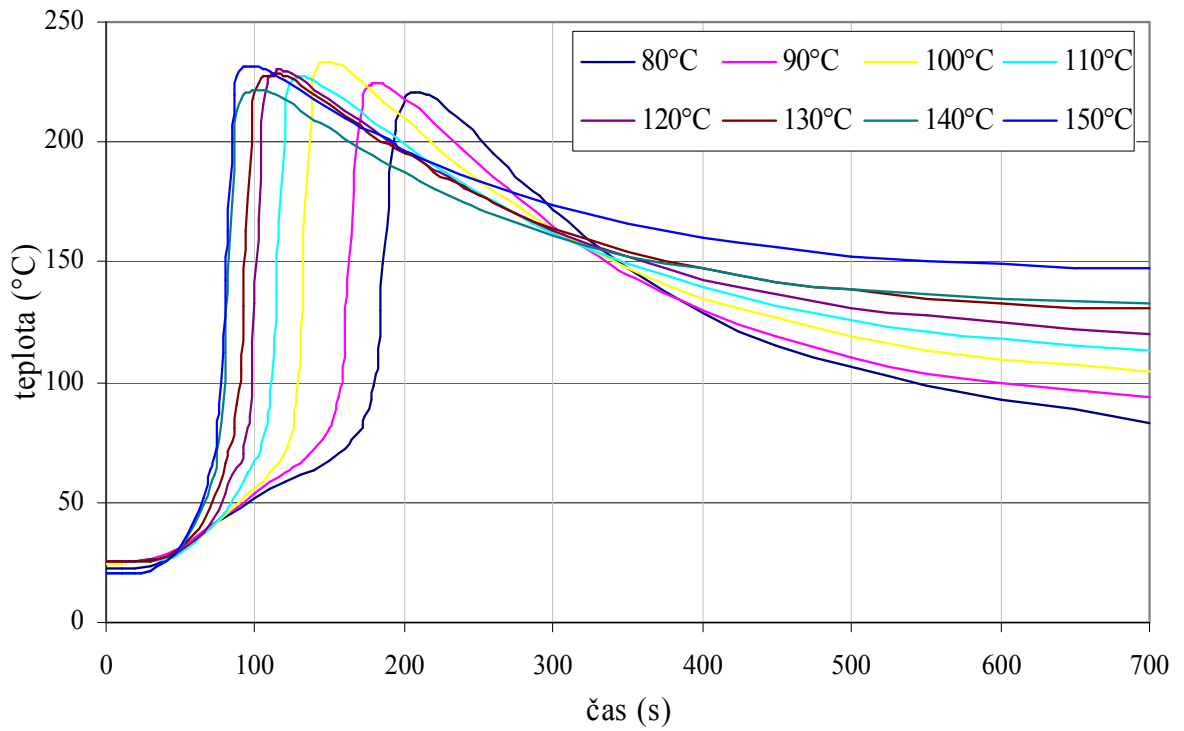
## 4 HLAVNÍ VÝSLEDKY PRÁCE

### 4.1 Výsledky měření reaktivity UP při různých teplotách lázně a velikosti vzorku

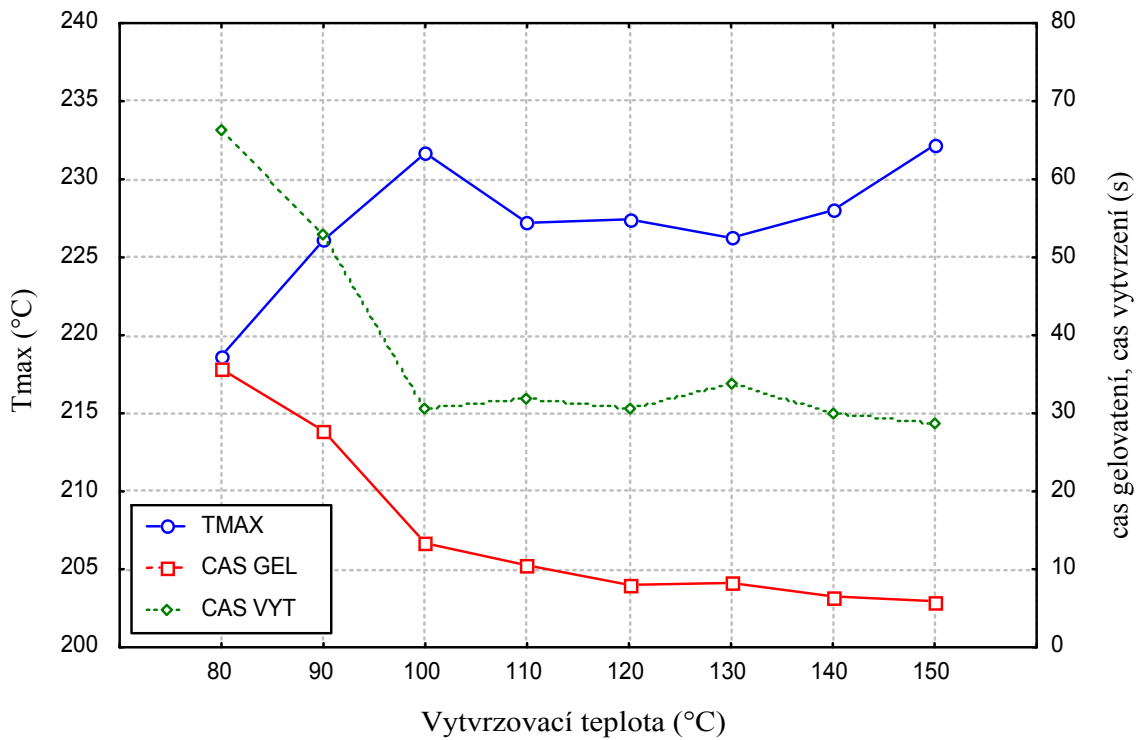
V prováděném experimentu byla použita rostoucí teplota lázně, a to od 80 do 150 °C, zvyšována o 10 °C. Měření byla prováděna v termostatu, ve kterém byl temperovaným mediem silikonový olej. Byla použita základní směs UP.

Tabulka I Naměřené průměrné hodnoty naměřených teplot v centru zkumavky

Teplota lázně [°C]	Tmax [°C]	čas gelovatění [s]	čas vytvrzení [s]
80	218,7	35,7	66,2
90	226,1	27,8	53,0
100	231,7	13,3	30,7
110	227,2	10,5	32,0
120	227,4	8,0	30,5
130	226,2	8,3	33,8
140	228,0	6,5	30,0
150	232,2	5,9	28,6



Obr. 4.1: Závislost teploty na čase při různých teplotách lázně

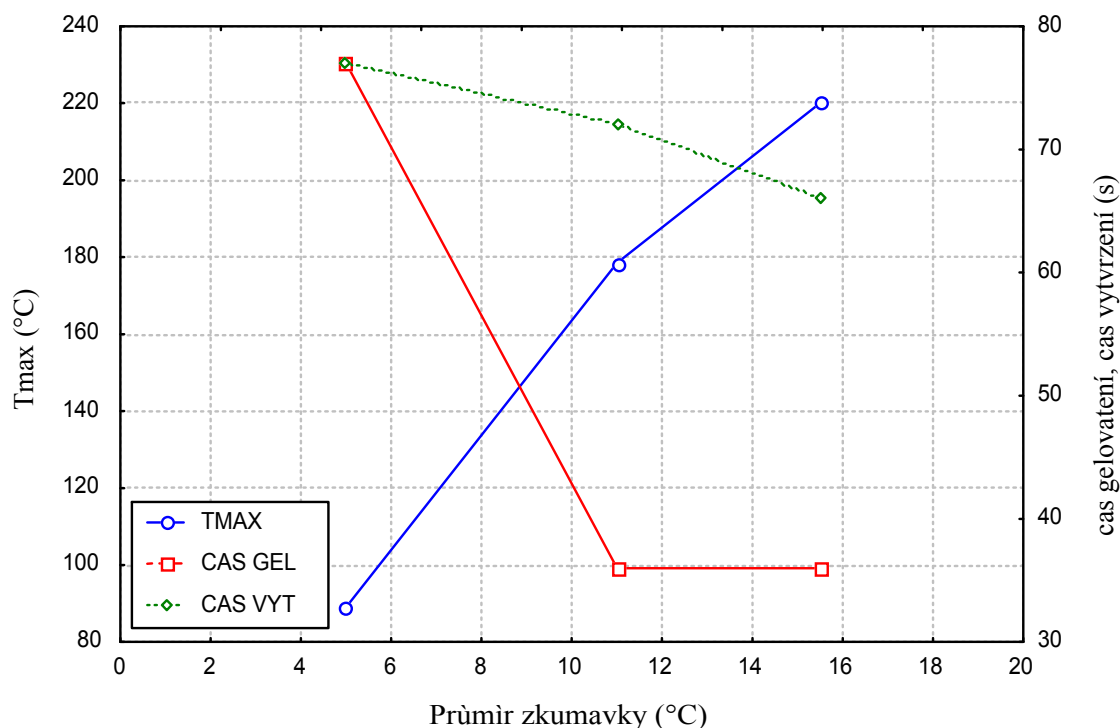


Obr. 4.2: Závislost naměřených veličin na teplotě lázně

Ve všech předchozích experimentech byla používána pro měření zkumavka o průměru 15,5 mm. Pomocí následujícího experimentu bylo stanoveno, jak ovlivní vytvrzovací reakci změna průměru testovací zkumavky. Byla provedena měření ve zkumavce o vnitřním průměru 11 mm a skleněné trubici o průměru 5 mm. Tloušťka stěn v obou případech byla 1 mm. Byla testována standardní směs UP.

Tabulka II Naměřené průměrné hodnoty pro různé velikosti systému

Průměr zkumavky [mm]	Tmax [°C]	čas gelování [s]	čas vytvrzení [s]
15,5	223,0	36,0	66,0
11	178,5	36,0	72,0
5	89,0	71,0	71,0



Obr. 4.3 Závislost měřených veličin na průměru zkumavky

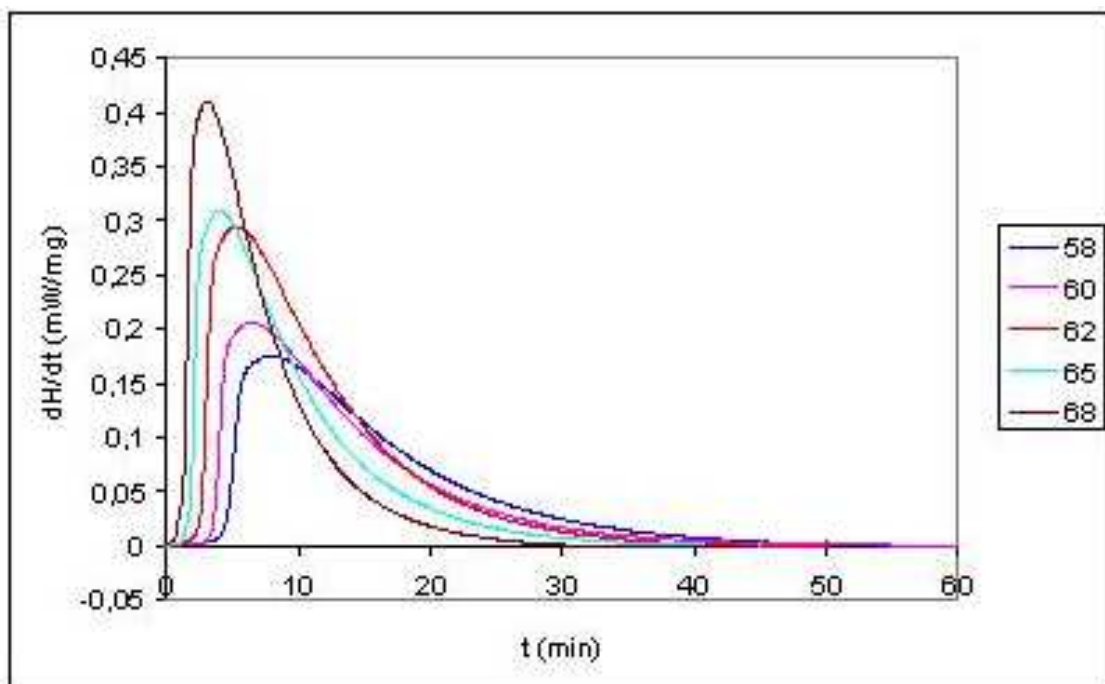
Bylo také zjištěno, že vliv teploty vytvrzování je pro systém peroxidů MEKP a BTBCPK významný jen do určité teploty, neboť pak již se maximální teplota vytvrzování nezvyšuje a ani se významně nezkracují časy vytvrzování. Tato teplota byla stanovena na 100 °C. Také bylo zjištěno, že touto metodou lze zjistit mezní velikost vytvrzovaného systému, což znamená, že od určitého množství reakční směsi se jeho rychlost vytvrzování prudce zmenšuje a je nutná kompenzace zvýšením teploty.

## 4.2 Měření kinetiky reakce pomocí DSC

### 4.2.1 Termogramy a reakční tepla

DSC je metoda absolutní, tj. dává absolutní srovnatelné hodnoty měření a lze pomocí ní určovat aktivační energii a kinetické parametry do empirických vztahů popisujících vytvrzování, viz. rovnice 1.26 až 1.40. Je možno měřit ve dvou základních režimech: izotermním a dynamickém. Tyto režimy je možno zpracovat několika metodami a je nutno vybrat tu nejvhodnější. Výstupem DSC měření je buď izotermní nebo dynamický termogram. Ty jsou uvedeny na obr. 4.4 – 4.6.

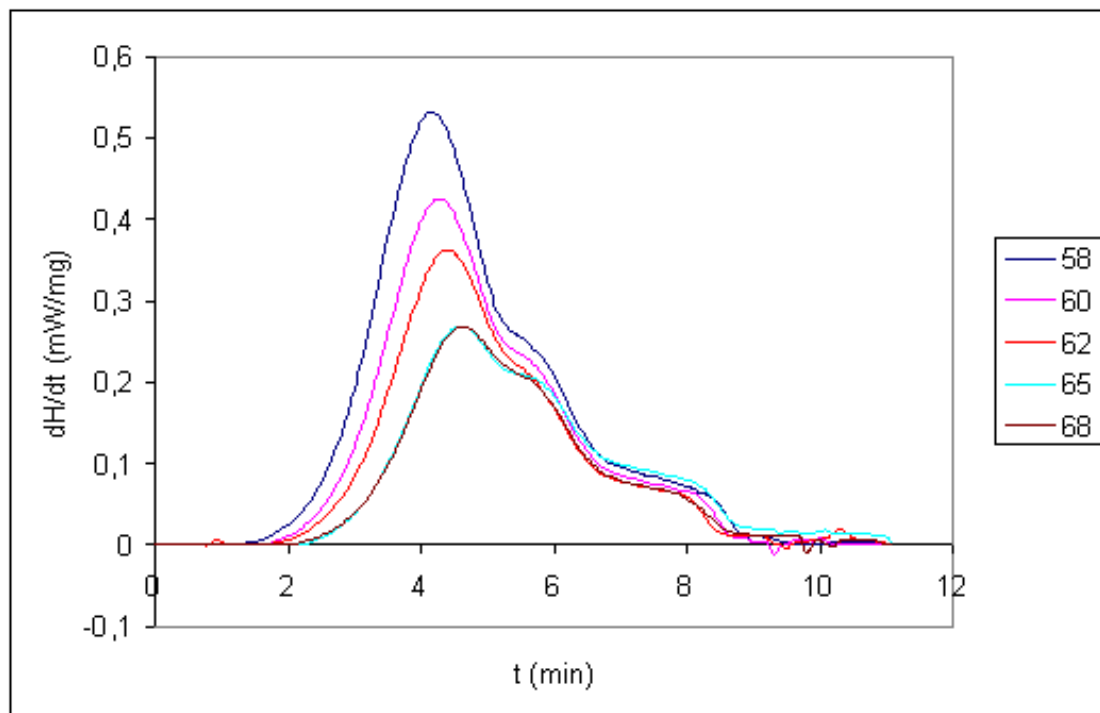
Izotermní měření byla prováděna v rozmezí teplot 58 až 68 °C. Tento rozsah teplot byl vybrán z několika důvodů. Měření pod teplotou 58 °C měla výhodu v dobrém zachycení inhibiční periody a malých ztrátách tepla během ustalování DSC, ale velkou nevýhodou byla příliš malá rychlost reakce zvláště v závěrečné fázi, kdy bylo množství uvolněného tepla velmi malé a díky omezené citlivosti DSC nebylo zaznamenáno. Teploty nad 68°C nejsou vhodné z důvodu velmi rychlého počátku exotermní reakce, kdy se významná část tepla ztratí během ustalování DSC. Teplotní rozsah 58 až 68 °C je tedy oblastí, ve které je možno nejlépe zachytit celý exotermní pík měřené směsi.



Obr. 4.4 Isotermní DSC termogramy pro rozdílné vytvrzovací teploty. Teplota v legendě odpovídá příslušné teplotě izotermního scanu

Z výsledků na obr. 4.4 je vidět, že s rostoucí teplotou vytvrzování se počátek a maximální rychlost (maximum píku) posouvá více ke kratším časům. Zároveň se s rostoucí teplotou uvolňuje větší množství tepla za jednotku času na 1 mg vzorku.

Uvolněné teplo při izotermním scanu se pohybovala od 148 J/g při 58 °C do 171 J/g při 68 °C, viz. tab III. Takto získaná tepla odpovídají celkovému teplu reakce definovanému metodou A. Reziduální tepla reakce se pohybovala od 63 J/g při 58 °C do 45 J/g při 68 °C. Celkové teplo z izotermního experimentu bylo dáno jako součet tepla izotermního a tepla reziduálního z následného dynamického scanu a bylo 217 J/g. Pouze při teplotě 68 °C bylo naměřeno méně (215,9 J/g), což může být způsobeno ztrátou části tepla během ustalování DCS, protože při této teplotě již téměř nebyla pozorována žádná inhibiční perioda. Celkové teplo reakce získané součtem tepel z izotermního a dynamického scanu odpovídá metodě B.



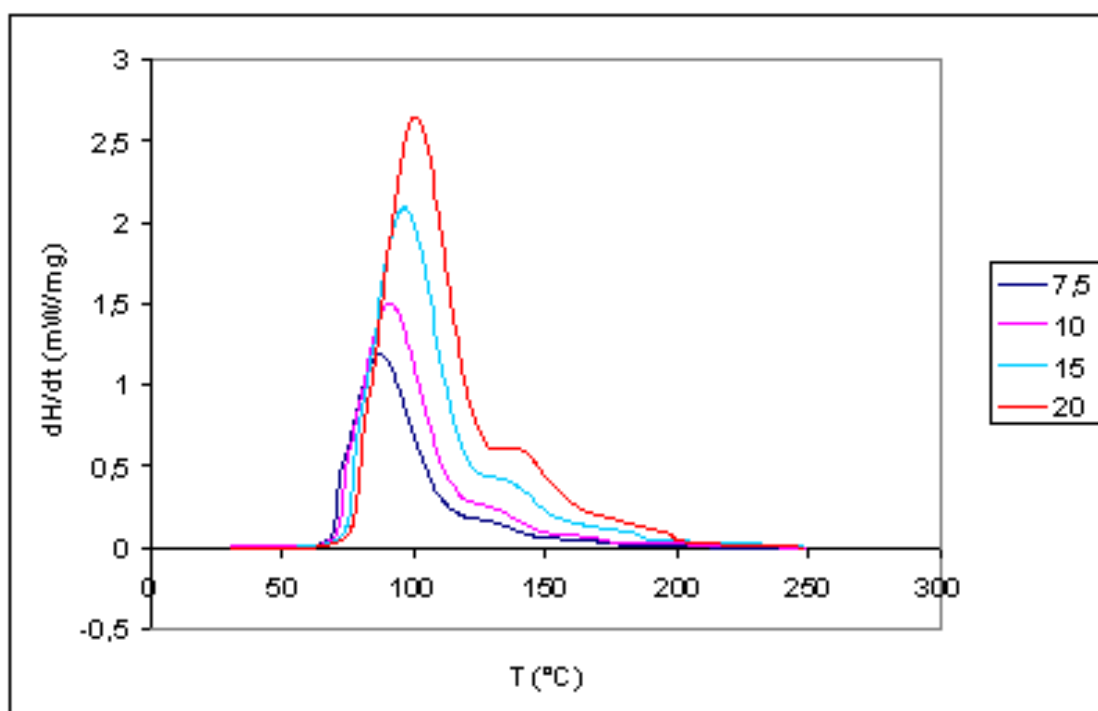
Obr. 4.5 Dynamické DSC termogramy (30-250 °C, rychlost 20 °C/min) získané po izotermním scanu při různých teplotách. Teplota v legendě odpovídá příslušné teplotě izotermního scanu

Po izotermním scanu následoval dynamický scan, kterým bylo zjišťováno množství reziduálního tepla ve vytvrzovaném vzorku. Dynamický scan byl prováděn při rychlosti vzrůstu teploty 20°C/min a výsledné termogramy jsou zobrazeny na obr. 4.5. Z termogramů je patrné, že čím byla nižší teplota izotermního scanu, tím více tepla se uvolnilo při následném dynamickém scanu. Hodnoty celkových tepel izotermního a následného dynamického scanu jsou uvedeny v tabulce III.

Termogramy získané dynamickými scany při různých rychlostech vzrůstu teploty jsou uvedeny na obr. 4.6. Rychlosti zahřívání byly 7.5, 10, 15 a 20 °C/min. Z obrázku je patrné, že s rostoucí rychlostí zahřívání roste množství uvolněného tepla za jednotku času na jednotku hmotnosti. Roste tedy rychlost reakce. Zároveň se maximum exotermního píku s rostoucí



rychlostí zahřívání posunuje k vyšším teplotám. Celkové uvolněné teplo bylo přibližně 312 J/g a bylo vyšší než teplo získané izotermním scanem a následným dynamickým měřením. Je to dáno tím, že část tepla není možno detekovat během izotermního scanu, díky nízké citlivosti DSC. Teplo získané dynamickým scanem odpovídá metodě C a je to nejvyšší dosažitelná hodnota celkového tepla reakce na 1 g UP pryskyřice.



Obr. 4.6 Dynamické DSC termogramy získané při různých rychlostech růstu teploty  $\Phi$  (°C/min)

Tabulka III Experimentální reakční tepla získaná z izotermního scanu, reziduální tepla a dynamická reakční tepla získaná dynamickým scanem. Teplota píku dynamického scanu

Izotermní experiment				Dynamický scan		
T (°C)	$\Delta H_{ISO}$ (J/g)	$\Delta H_{RES}$ (J/g)	$\Delta H_{ISO+}$ $\Delta H_{RES}$ (J/g)	$\Phi$ (°C/min)	$\Delta H_{DYN}$ (J/g)	$T_p$ (°C)
58	148,2	69,2	217,4	7,5	312,7	87,0
60	159,7	56,9	216,6	10	311,2	90,7
62	161,7	56,4	217,1	15	312,7	96,1
65	168,0	49,0	217,0	20	312,4	100,5
68	170,9	45,0	215,9			

Tabulka IV Experimentální reakční tepla určená podle metody A až D

T (°C)	A (J/g)	B (J/g)	C (J/g)	D (J/g)
58	148,2	217,4	312,25	249,4
60	159,7	216,6	312,25	255,4
62	161,7	217,1	312,25	255,9
65	168,0	217,0	312,25	263,3
68	170,9	215,9	312,25	267,3

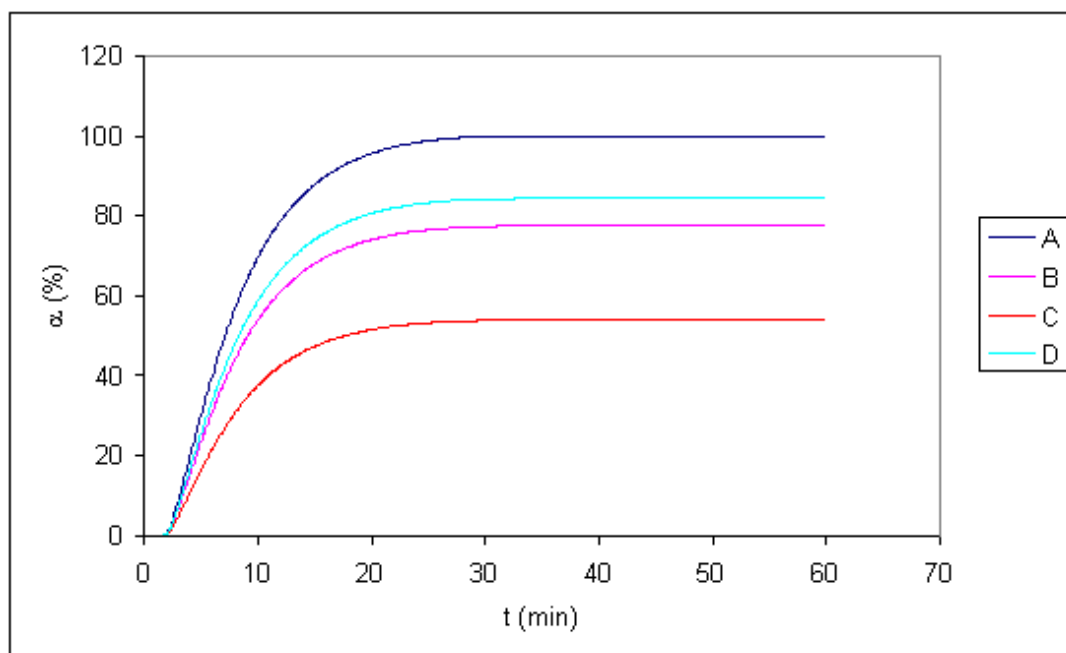
Přehled celkových tepel vytvrzování vypočtených v souladu s metodami A až D pro jednotlivé teploty je uveden v tabulce IV. Celkové teplo reakce vypočtené podle metody D je pouze matematická korekce izotermního tepla reakce na teplo reziduální a ztracené teplo v průběhu izotermního scanu. Tato korekce je provedena na teplo získané dynamickým scanem. Z toho důvodu je

trend vývoje celkového tepla reakce podobný jako v případě celkového izotermního tepla reakce. Celková tepla vytvrzování vypočtená metodou D se pohybovala od 249 J/g při 58 °C do 267 J/g při 68 °C. Teplo uvedené pod metodou C je průměrná hodnota z jednotlivých dynamických scanů, neboť metoda C není metodou izotermní, tudíž nemůže být konkrétní teplo získané při určité rychlosti zahřívání přiřazeno izotermní teplotě vytvrzování.

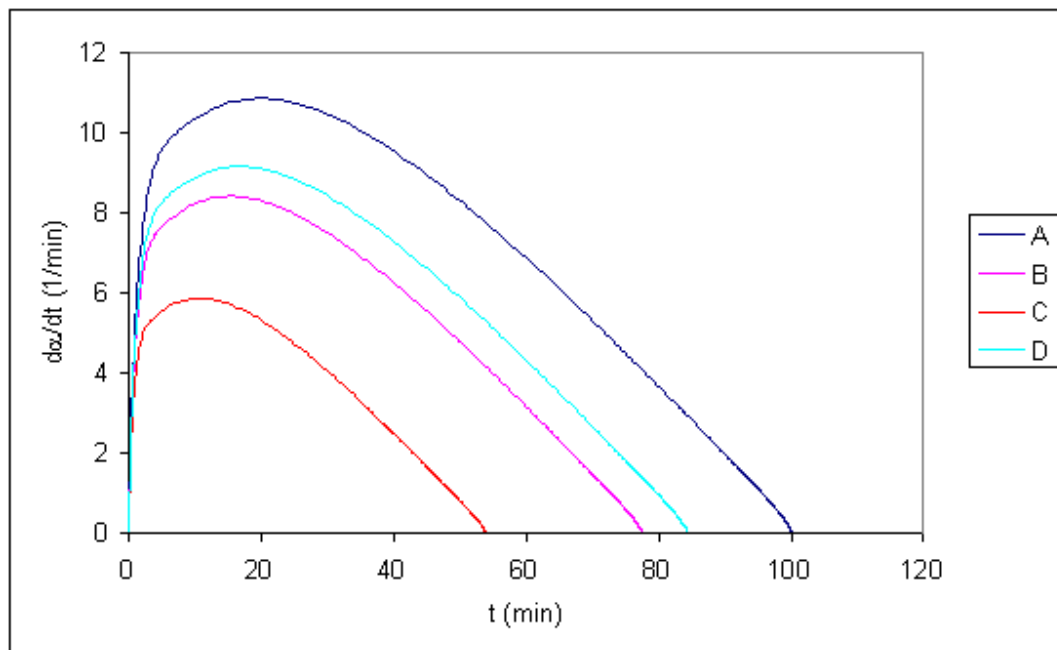
## 4.2.2 Izotermní analýza

### 4.2.2.1 Izotermní stupeň konverze a rychlost reakce

Výpočet stupně konverze a rychlosti reakce je možný z izotermního scanu pomocí metod A až D. Z obr. 4.7 a 4.8 je vidět, že průběh stupně konverze v závislosti na čase při teplotě scanu 65 °C se liší podle použité metody pouze v dosaženém maximálním stupni konverze. Je to dáno velikostí tepla, které je považováno za maximální. Z toho plyne, že metodou A bude vždy dosaženo stupně konverze 100 %, zatímco metodou C bude stupeň konverze vždy nejnižší.

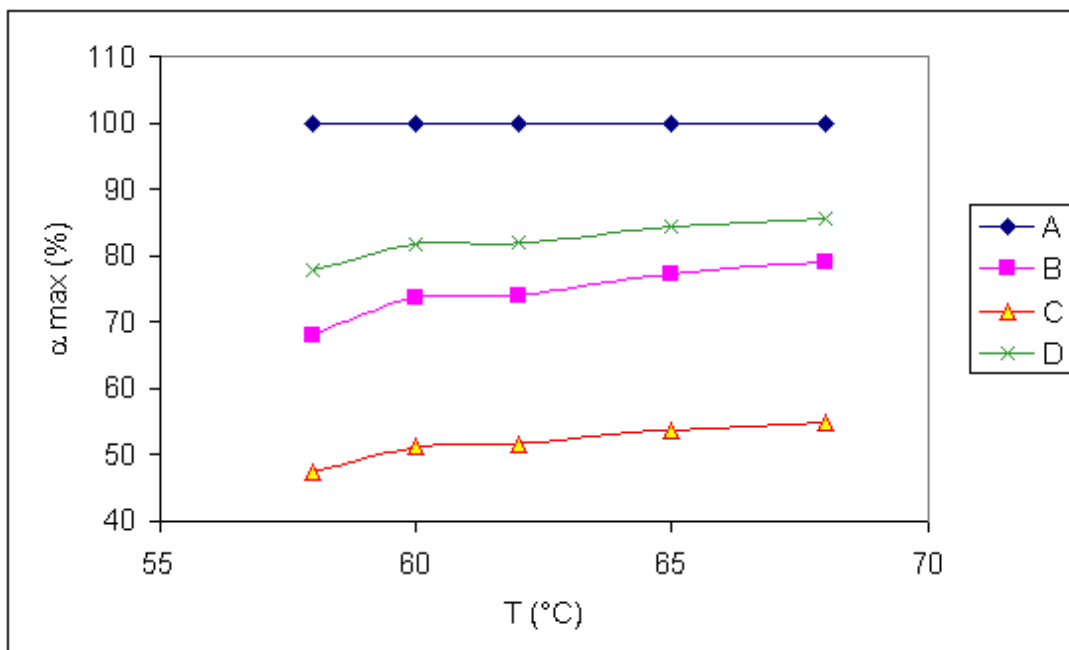


Obr. 4.7 Závislost stupně konverze na čase při teplotě 65 °C získané metodami A-D



Obr. 4.8 Reakční rychlosti při teplotě 65 °C získané metodami A až D

Maximální dosažené stupně konverze vypočtené z izotermních scanů při různých teplotách jsou uvedeny na obr. 4.10 a tabulce V. Maximální stupeň konverze dosažený metodou C byl od 47,5 % při 58 °C do 56 % při 68 °C. V případě metody D se hodnoty maximálního stupně konverze pohybovaly od 78 % při 58 °C do 86 % při 68 °C. Podobná situace je v případě rychlosti reakce. Nejvyšší rychlost reakce bude vždy při použití metody A a nejnižší při použití metody C.



Obr. 4.9 Maximální stupně konverze při různých teplotách vytvrzování získané pomocí metod A až D

Tabulka V Maximální stupně konverze při různých teplotách vytvrzování získané pomocí metod A až D

T (°C)	Maximální stupeň konverze (%)			
	A	B	C	D
58	100	68,2	47,5	77,8
60	100	73,7	51,2	81,8
62	100	74,1	51,8	81,9
65	100	77,4	53,8	84,3
68	100	79,2	54,8	85,6

### 4.2.3 Autokatalytický model

Izotermní analýza může být izokonverzní a nebo využívat autokatalytických modelů. Avšak pouze pomocí autokatalytických lze kromě aktivační energie získat kinetické parametry empirických rovnic popisujících rychlost vytvrzování, proto se dále budeme zabývat pouze nimi. Tyto parametry lze pomocí autokatalytických modelů získat nelineární regresí ze závislosti rychlosti reakce na stupni konverze. V této práci byly srovnávány dva modely, a to:

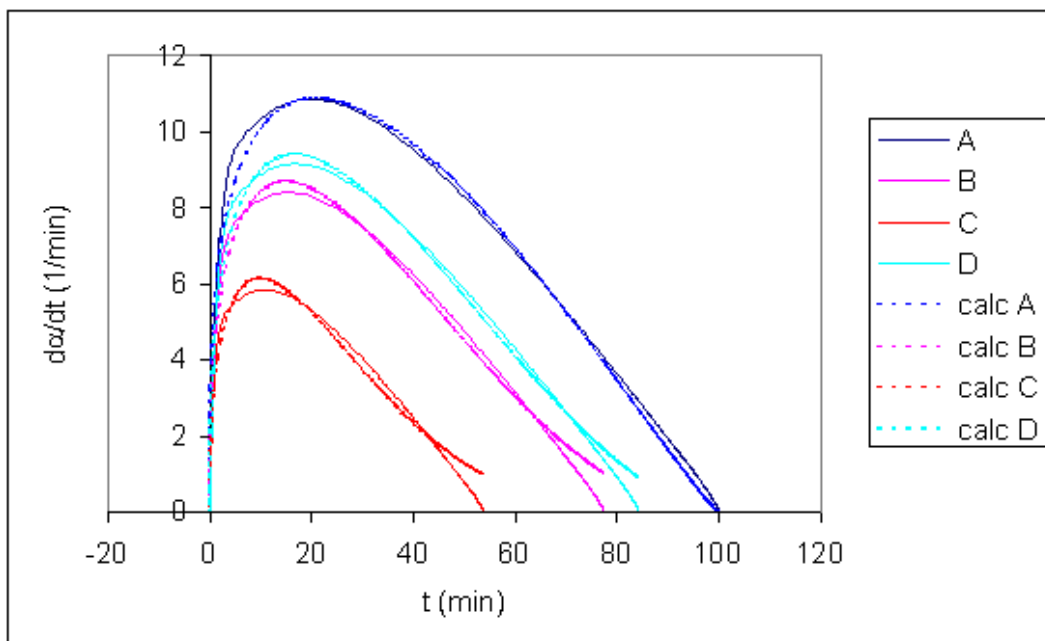
$$\text{tříparametrový model } d\alpha/dt = k(1-\alpha)^n \alpha^m$$

$$\text{čtyřparametrový model } d\alpha/dt = (k_1 - k_2 \alpha^m)(1-\alpha)^n$$

Pro oba modely byly provedeny nelineární regrese závislosti rychlosti reakce na stupni konverze, které byly získány metodami A až D, pro teploty 58, 60, 62, 65 a 68 °C. Získané výsledky byly vyhodnoceny a srovnány.

#### 4.2.3.1 Model $d\alpha/dt = k(1-\alpha)^n \alpha^m$

Vypočtené a naměřené křivky závislosti rychlosti reakce na stupni konverze pro teplotu 65 °C a tříparametrový autokatalytický model jsou uvedeny na obr. 4.10 a výsledky regresí jsou v tabulce VI. Na křivkách v grafu nejlépe odpovídají vypočtená data naměřeným v případě metody A. V ostatních případech se při vyšších stupních konverze vypočtená data odchylojí od naměřených. Je to dáno snahou přiblížit se 100 % nímu stupni konverze, který však nebyl dosažen. Tato odchylka je tím větší, čím nižší je maximální stupeň konverze. Přesto z výsledků plyne, že daný model poměrně dobře simuluje naměřená data, neboť korelační koeficienty jsou relativně vysoké (byly určovány ze 40 bodů). Nejhorší výsledky byly dosaženy pro data získaná metodou C, ale odchylka není příliš velká. Výsledky regrese jsou uvedeny v tab. VI.



Obr. 4.10 Naměřené a vypočtené hodnoty závislosti rychlosti reakce na stupni konverze pro metody A až D. Teplota vytvrzování 65 °C

Naměřené exponenty  $m$  a  $n$  tříparametrového autokatalytického modelu se mezi jednotlivými metodami liší, především pak exponent  $n$ . Součet exponentů roste s rostoucí vzdáleností maximálního stupně konverze dosaženého danou metodou od 100 %. V rámci jedné metody je jejich součet pro různé teploty izotermního scanu přibližně stejný a má tendenci se zvyšující se teplotou izotermního scanu mírně snižovat (výjimku tvoří metoda A). Nejvyšší součet  $m+n$  byl dosažen v případě metody C, byl okolo 4.8, zatímco pro metodu A se součet  $m$  a  $n$  pohyboval okolo 1,5. I zde platí, že čím se více maximální stupeň konverze blíží 100 % tím je součet  $n + m$  nižší a blíží se hodnotě 1,5. Toto vysvětluje i zmenšování součtu  $m$  a  $n$  s rostoucí teplotou v rámci jedné metody, protože čím je teplota izotermního scanu vyšší, tím je vyšší dosažený stupeň konverze.

Tabulka VI Koeficienty a korelační koeficienty regresní závislosti rychlosti reakce na stupni konverze pro autokatalytický model  $da/dt = k(1-\alpha)^n \alpha^m$

Metoda A

T (°C)	k x 10 <sup>3</sup> (1/s)	n	m	n + m	R2
58	243	1,12	0,31	1,43	0,9931
60	297	1,23	0,34	1,57	0,9924
62	287	1,06	0,69	1,75	0,9962
65	377	1,12	0,30	1,42	0,9937
68	516	1,19	0,35	1,54	0,9916

Metoda B

T (°C)	k x 10 <sup>3</sup> (1/s)	n	m	n + m	R2
58	268	2,64	0,40	3,04	0,9878
60	327	2,50	0,41	2,91	0,9868
62	316	2,18	0,36	2,54	0,9911
65	410	2,08	0,37	2,45	0,9914
68	575	2,11	0,42	2,53	0,9916

Metoda C

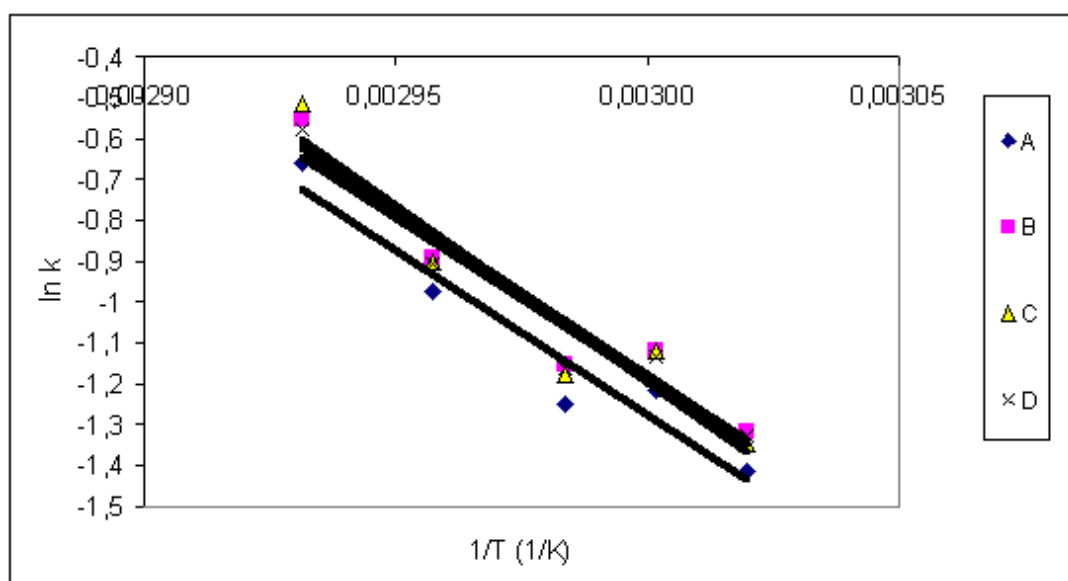
T (°C)	k x 10 <sup>3</sup> (1/s)	n	m	n + m	R2
58	260	4,61	0,45	5,05	0,9823
60	327	4,50	0,41	4,91	0,9792
62	308	3,92	0,41	4,33	0,9838
65	405	3,82	0,42	4,24	0,9845
68	597	3,97	0,48	4,46	0,9861



## Metoda D

T (°C)	k x 10 <sup>3</sup> (1/s)	n	m	n + m	R <sup>2</sup>
58	265	2,06	0,38	2,44	0,9904
60	322	2,03	0,39	2,43	0,9896
62	312	1,79	0,34	2,13	0,9936
65	404	1,74	0,35	2,10	0,9932
68	561	1,79	0,40	2,19	0,9927

Aby bylo možno získat frekvenční faktor  $k_0$  a aktivační energii, byl sestaven graf závislosti přirozeného logaritmu  $k$  na reciproké hodnotě teploty izotermního scanu, tedy teplotě vytvrzování, obr. 4.11. Ze získaného grafu byly lineární regresí získány požadované kinetické parametry, které jsou uvedeny v tabulce VII. Aktivační energie se s výjimkou metody C pohybovala od 66 do 67 kJ/mol a frekvenční faktor od 0,8 do  $6 \cdot 10^8$  s<sup>-1</sup>. Frekvenční faktor získaný metodou C byl vyšší téměř o jeden řád a aktivační energie byla 72 kJ/mol. Je to pravděpodobně dáno příliš velkou vzdáleností maximálního stupně konverze dosaženého metodou C od hodnoty 100 %.



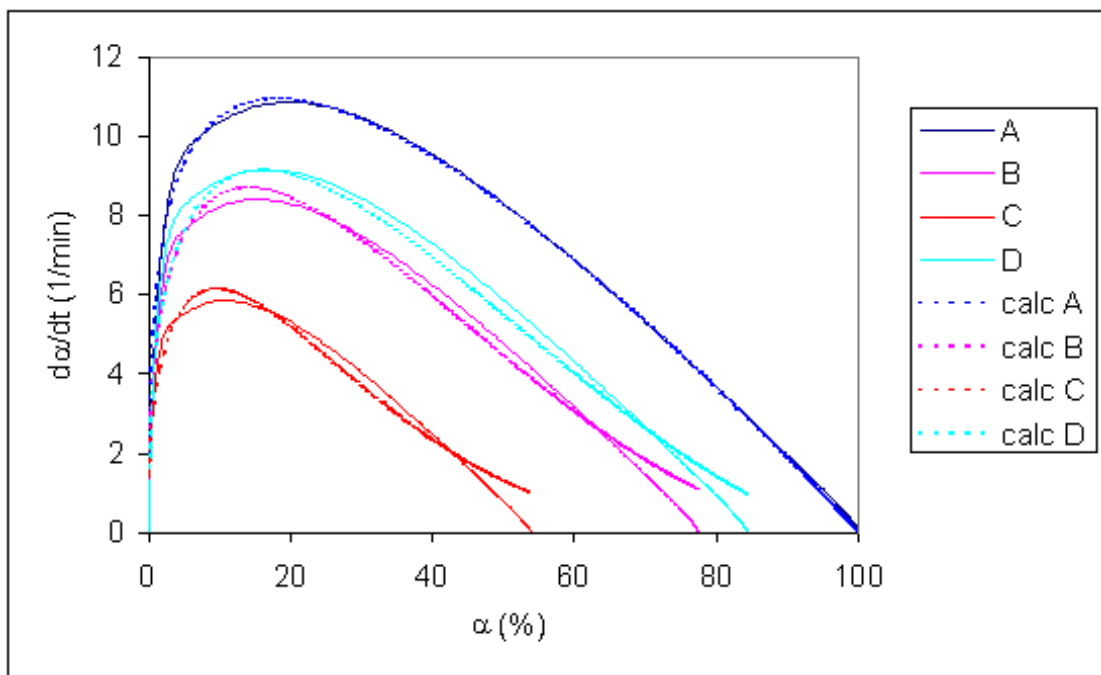
Obr. 4.11 Závislost přirozeného logaritmu  $k$  na reciproké teplotě pro metody A až D

Tabulka VII Aktivační energie a frekvenční faktory stanovené pro autokatalytický model

Metoda	$k_0 \times 10^7$ (1/s)	E (kJ/mol)	$R^2$
A	8,16	66,8	0,9347
B	10,37	67,2	0,9276
C	58,72	72,0	0,9089
D	24,8	66,2	0,9302

#### 4.2.3.2 Model $da/dt = (k_1 - k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n$

Čtyřparametrový autokatalytický model byl vyhodnocován podobně. Naměřené a vypočtené hodnoty jsou znázorněny v grafu na obr. 4.12 a výsledky nelineární regrese zpracovány v tabulce VIII opět pro všechny 4 metody a všechny teploty vytvrzování. Tento model simuluje naměřená data nepatrně lépe než předchozí autokatalytický model a to především v oblasti maximálních hodnot rychlosti reakce. Stejně jako v předchozím případě dochází k odchýlkám při vysokých stupních konverze a ty se opět zvětšují se zmenšujícím se dosaženým stupněm konverze.



Obr. 4.12 Naměřené a vypočtené hodnoty závislosti rychlosti reakce na stupni konverze pro metody A až D. Teplota vytvrzování 65 °C

Tabulka VIII Koeficienty a korelační koeficienty regresní závislosti rychlosti reakce na stupni konverze pro autokatalytický model  $d\alpha/dt = (k_1 - k_2 \alpha)^m (1 - \alpha)^n$

Metoda A

T (°C)	$k_1 \times 10^3$ (1/s)	$k_2 \times 10^3$ (1/s)	m	n	m + n	$R^2$
58	-7,6	246	0,29	1,02	1,31	0,9941
60	-66	319	0,20	1,10	1,29	0,9966
62	-804	1052	0,04	0,96	1,00	0,9989
65	-271	586	0,10	0,99	1,09	0,9994
68	-332	752	0,12	1,05	1,17	0,9984

### Metoda B

T (°C)	$k_1 \times 10^3$ (1/s)	$k_2 \times 10^3$ (1/s)	m	n	m + n	R <sup>2</sup>
58	-2,5	264	0,39	2,61	3,00	0,9880
60	-148	308	0,34	2,39	2,73	0,9878
62	19	327	0,44	2,27	2,71	0,9912
65	-38,7	399	0,27	1,96	2,23	0,9933
68	-68	553	0,28	1,96	2,24	0,9938

### Metoda C

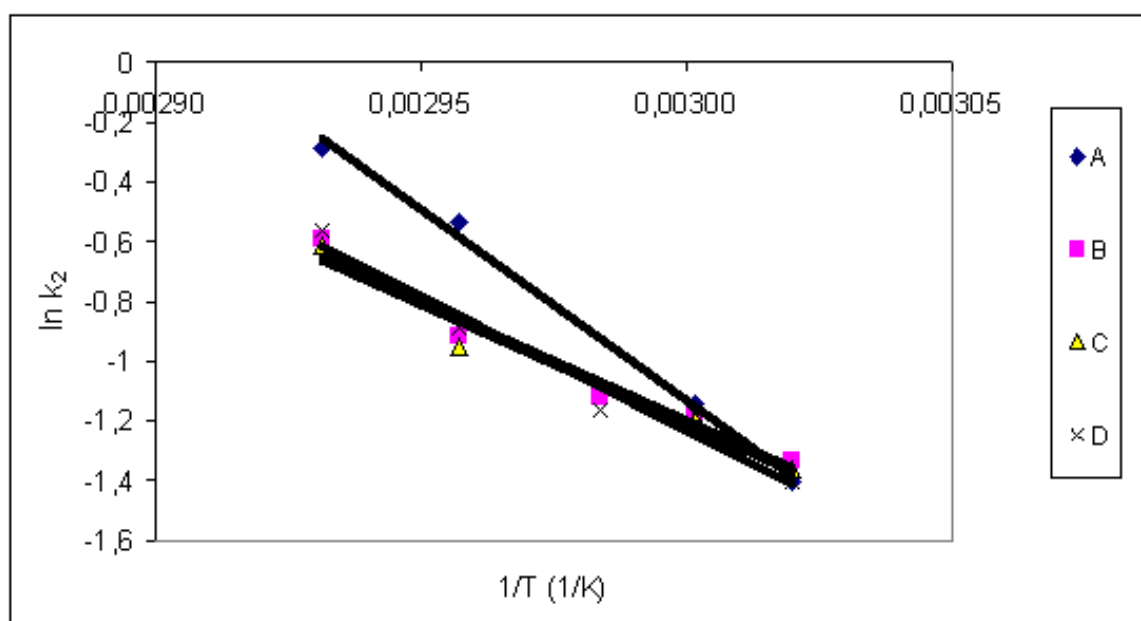
T (°C)	$k_1 \times 10^3$ (1/s)	$k_2 \times 10^3$ (1/s)	m	n	m + n	R <sup>2</sup>
58	-0,93	256	0,44	4,58	5,01	0,9824
60	-4,6	303	0,42	4,39	4,81	0,9795
62	30,9	480	0,70	4,55	5,24	0,9856
65	-7,3	386	0,39	3,73	4,12	0,9846
68	-18,3	543	0,41	3,81	4,21	0,9869

### Metoda D

T (°C)	$k_1 \times 10^3$ (1/s)	$k_2 \times 10^3$ (1/s)	m	n	m + n	R <sup>2</sup>
58	-3,54	246	0,36	2,04	2,40	0,9907
60	-22	308	0,31	1,93	2,23	0,9911
62	-6,71	313	0,32	1,77	2,09	0,9936
65	-61,5	412	0,23	1,62	1,86	0,9951
68	-99,4	568	0,24	1,64	1,88	0,9958

Z vyhodnocení regresí je možno si všimnout, že korelační koeficient je jen o málo vyšší než v případě tříparametrového modelu a že součet m a n se

chová podobně. Opět dosahuje pro jednotlivé metody (vyjma A) přibližně stejné hodnoty, která s rostoucí teplotou mírně klesá. Tento model však nelze použít neboť vypočtený koeficient  $k_1$  v mnoha případech dosahuje záporné hodnoty, což není reálné. Je to dáno tím, že tento model se obvykle používá pro pryskyřice s výraznou inhibiční periodou, kdežto v tomto případě byla inhibiční perioda minimální. Pokud je za koeficient  $k_1$  dosazena nula, pak úpravami získáme předchozí tříparametrový autokatalytický model. Srovnání koeficientů  $m$  a  $n$  je možno zjistit, že se liší jen minimálně. Koeficient  $k_2$  se však od koeficientu  $k$  liší, neboť je závislý na koeficientu  $k_1$ . Z toho důvodu jej není možno použít, což je patrné z vypočtených hodnot aktivační energie a frekvenčního faktoru, viz. tabulka IX. Největší odchylka byla zaznamenána v případě metody A a na ní nejvíce závislé metodě D, kdežto v případě metody B a C byly hodnoty srovnatelné s hodnotami tříparametrového modelu. Je to dáno tím, že v případě metod B a C parametr  $k_1$  nabýval kladných i záporných hodnot v okolí 0, čímž se model velmi přiblížil tříparametrovému modelu.



Obr. 4.13 Závislost přirozeného logaritmu  $k_2$  na reciproké teplotě pro metody A až D

Tabulka IX Aktivační energie a frekvenční faktory stanovené pro autokatalytický model  $d\alpha/dt = (k_1 - k_2 \alpha)^n (1 - \alpha)^m$

Metoda	$k_{10} \times 10^9$ (1/s)	$k_{20} \times 10^7$ (1/s)	$E_2$ (kJ/mol)	$R^2$
A*		$15 \cdot 10^6$	106,4	0,9950
B		29,9	66,1	0,9654
C*		23,8	65,9	0,9677
D		14,6	74,7	0,9652

V případě metod označených hvězdičkou byla z regrese odstraněna jedna odlehlá hodnota

Tabulka X Aktivační energie a hodnoty frekvenčního faktoru získané tři i čtyřparametrovým autokatalytickým modelem

	$d\alpha/dt = k(1-\alpha)^n \alpha^m$	$d\alpha/dt = (k_1 + k_2 \alpha)^n (1-\alpha)^m$
E (kJ/mol)	66,2	68,9
$k_0$ (1/s)	$2,48 \cdot 10^8$	$2,38 \cdot 10^8$
$m + n$	2,26	2,58

Hodnoty frekvenčního faktoru jsou vztaženy k metodě D, v případě čtyřparametrového modelu byla brána hodnota získaná metodou B, neboť metoda výpočtu D v tomto případě není vhodná.

Ze srovnání obou modelů vyplývá, že čtyřparametrový model lépe popisuje závislost rychlosti reakce na stupni konverze, ale je nutno jej používat pouze v případech, kdy je naměřena inhibiční perioda (pro teplotu vytvrzování 58 °C se koeficient  $k_1$  blížil 0 a s rostoucí teplotou se jeho odchylka od nuly

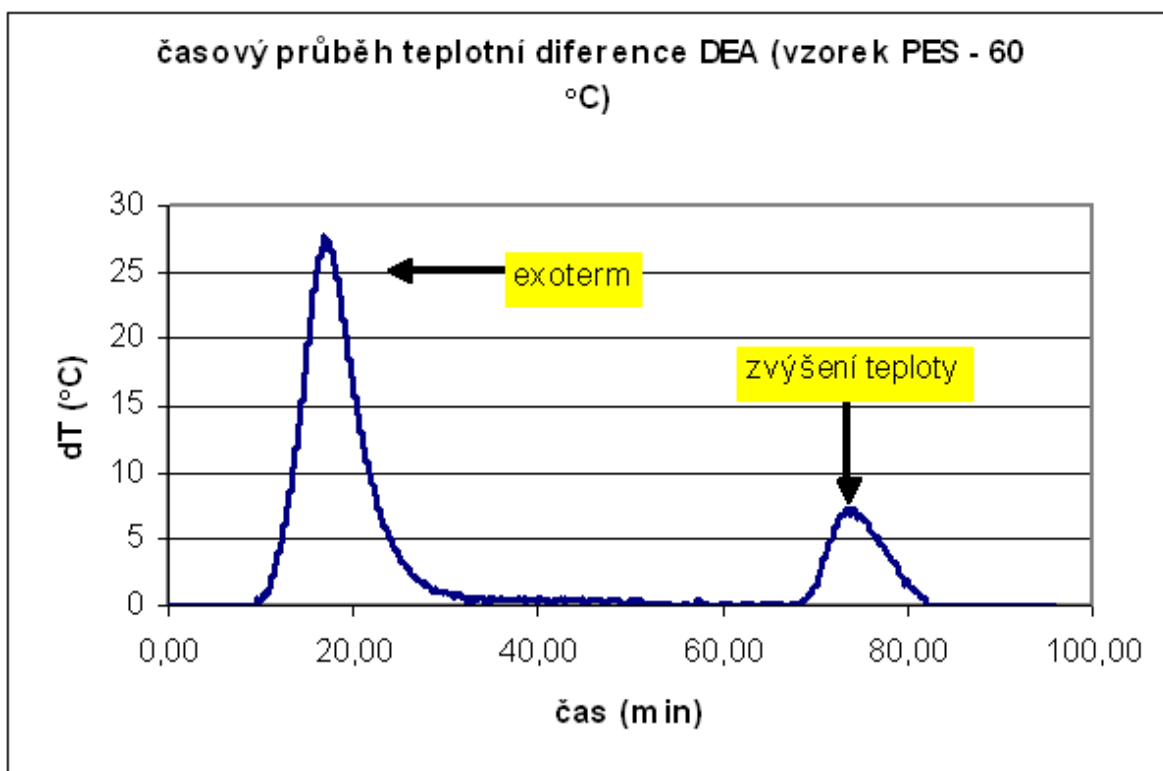
zvětšovala). V případech, kdy je inhibiční perioda minimální, je vhodnější použít tříparametrový autokatalytický model.

Pomocí DSC byla analyzována kinetika UP pryskyřice, jak izotermně, tak dynamicky. Celkové teplo reakce určené izotermním měřením bylo 217 J/g, zatím co dynamickým měřením bylo zjištěno 312 J/g. Kompromisem mezi těmito dvěma metodami je metoda D. Tou bylo dosaženo celkové teplo 249 až 267 J/g v závislosti na teplotě vytvrzování. Hodnota aktivační energie vytvrzování byla stanovena na přibližně 70 kJ/mol, v závislosti na použité metodě výpočtu. Data pro izotermní vyhodnocení byla získána pomocí metod A až D, přičemž jako optimální byla vyhodnocena metoda D. Použitím autokatalytického modelu je možno získat frekvenční faktor a exponenty empirické rovnice popisující rychlost vytvrzování a jako výhodnější byl vybrán model čtyřparametrový s tím, že pokud je inhibiční perioda vytvrzované UP velmi krátká, je nutno za parametr  $k_1$  dosadit nulu, čímž je model převeden na tříparametrový. To byl i tento případ. Hodnota frekvenčního faktoru  $k_0$  byla vypočtena  $2,5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ .

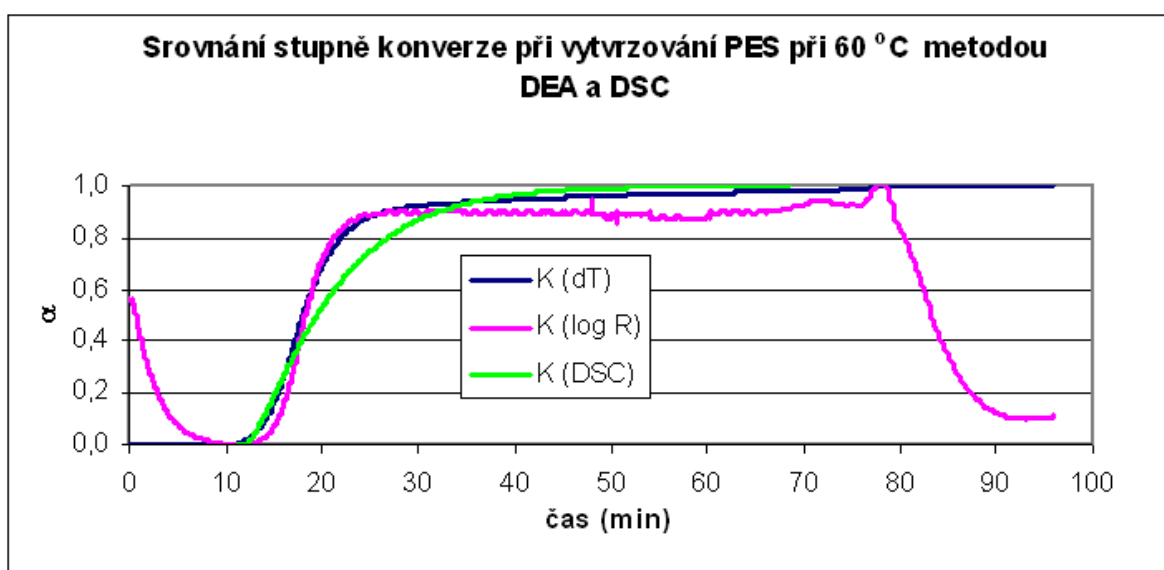
### 4.3 Měření kinetiky reakce pomocí dielektrické analýzy a srovnání s DSC

Nejprve bylo provedeno měření DA v diferenčním zapojení a získaný signál DA – ztrátový odpor R a jeho log R byl převeden na stupeň konverze tak, že nejnižší hodnotě log R byl přiřazen stupeň konverze 0 a maximální hodnotě log R stupeň konverze jedna. Data pak byla převedena lineárně. Místo ztrátového odporu lze také použít napětí U. V průběhu měření byla snímána teplota žádaná (teplota píčky) a teplota vytvrzované směsi. Vzhledem k tomu, že se jedná o exotermní reakci a že byla UP vytvrzována ve větším objemu, došlo k nárůstu teploty nad teplotu žádanou, obr. 4.14. Z rozdílu těchto teplot (pík) byla provedena analýza DT. Stupeň konverze byl vypočten tak, že plocha píku byla vypočtena numerickou integrací a stupeň konverze byl roven části plochy píku v daném čase ku celkové ploše píku. Analýza dat pomocí DT je možná pouze v případě dostatečného objemu vzorku, dostatečné rychlosti vytvrzování a nízké teplotní vodivosti vzorku. Data byla srovnána s měřením na DSC, kdy polymerní matrice byla podrobena izotermnímu vytvrzování při 60°C. Z výsledků vyplývá poměrně dobrá shoda, mezi DA a DT, zvláště na začátku měření, obr. 4.15. Odchyly při vyšších stupních konverze byly dány zejména citlivostí DA na vnější šum. Odchyly od DSC byly relativně veliké, což lze ale přičíst neizotermnosti DA experimentu, kdy při vyšší teplotě se rychlost reakce zvětšuje a tím i rychlost růstu stupně konverze. Lze tedy předpokládat, že při udržení izotermního měření DA bude shoda dat dostatečná i přes všechna zjednodušení DA i DT.





Obr. 4.14 Závislost difference teploty na čase během vytvrzování polymerní matrice



Obr. 4.15 Srovnání metody DA, DT a DSC při stanovení stupně konverze vytvrzované UP pryskyřice. V případě DA lze mluvit o stupni konverze od času cca 10 minut.

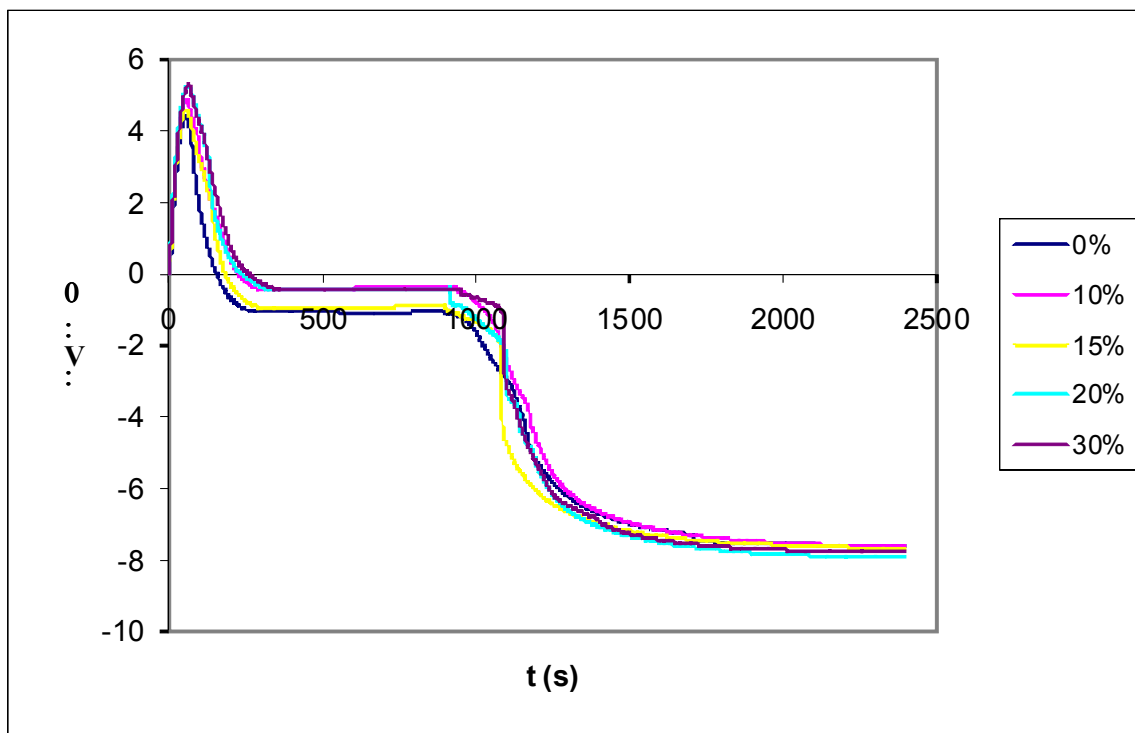
## 4.4 Dilatometrická měření UP

### 4.4.1 Měření smrštění UP

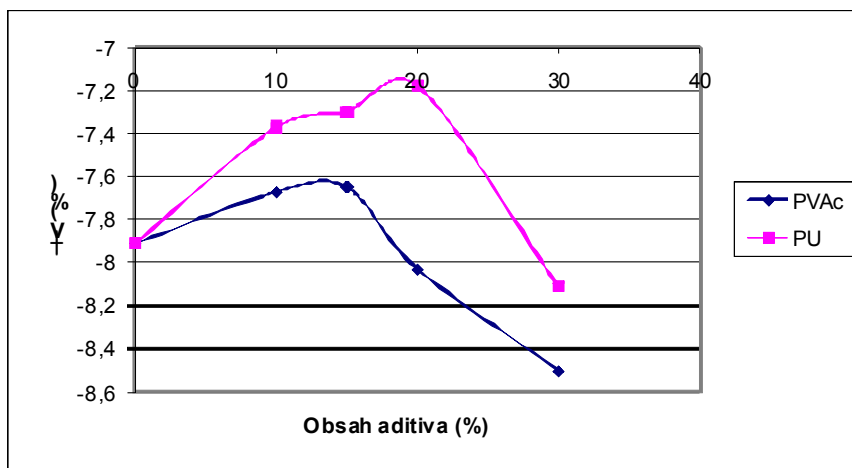
#### 4.4.1.1 Laboratorní měření smrštění UP pryskyřice

Smrštění UP pryskyřic je významným průvodním jevem vytvrzování UP, který jednak ovlivňuje kvalitu povrchu konečného výrobku, ale také finální rozměr výrobku. Může být také původcem vnitřních nehomogenit vytvrzené UP, např. prasklin. Pro simulaci vytvrzování je smrštění důležité zejména proto, že dochází ke změně rozměru simulovaného systému, který je zahrnut v okrajových podmínkách matematického popisu systému.

. Pro redukování smrštění jsou používány LPA. Efektivita 2 typů LPA je zobrazena na obr. 4.16 a 4.17. Na obr. 4.16 je zobrazen typický průběh objemových změn během vytvrzování UP pryskyřic a na obr. 4.17 je pak možno vidět závislost smrštění vytvrzené UP pryskyřice na obsahu LPA. Je vidět, že efektivita PU aditiva je mírně vyšší než efektivita PVAc. Nejlepších výsledků bylo dosaženo s obsahem PU aditiva mezi 15 a 20%, což odpovídá, kdy smrštění bylo zredukováno ze 7,9% na 7,15 %. S vyšší koncentrací PU aditiva smrštění rychle opět rostlo, což je dáno competitivním vlivem styrenu obsaženého v aditivu, jak je popsáno v [91, 107]. Efektivita PVAc v pryskyřici je nižší než efektivita PU, nicméně trend vývoje smrštění v závislosti na obsahu LPA je podobný. Smrštění bylo sníženo z původních 7,9 % na 7,62 %.

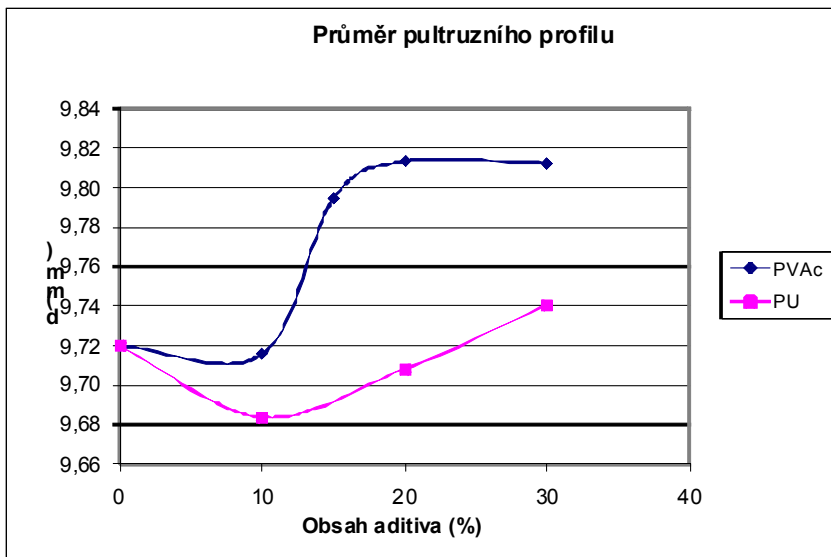


Obr. 4.16 Typický průběh změn objemu v průběhu vytvrzování UP pryskyřice s různými přídávky LPA.

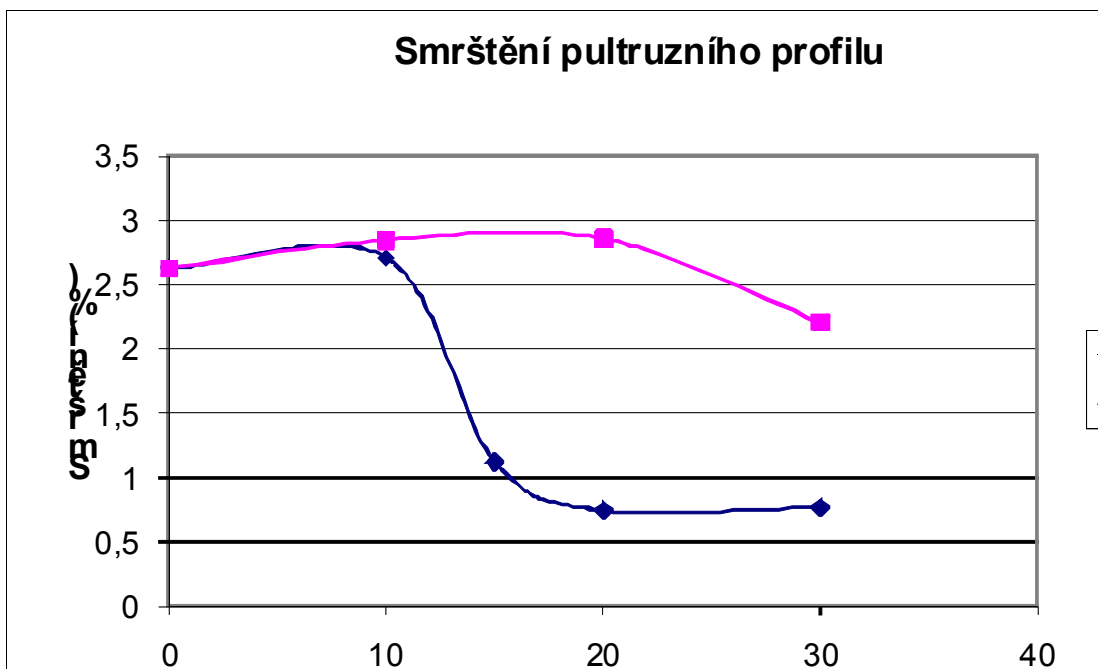


Obr. 4.17 Smrštění zreagované UP pryskyřice s různým obsahem LPA.

#### 4.4.1.2 Měření smrštění pultruzního profilu a vztah smrštění k morfologii materiálu



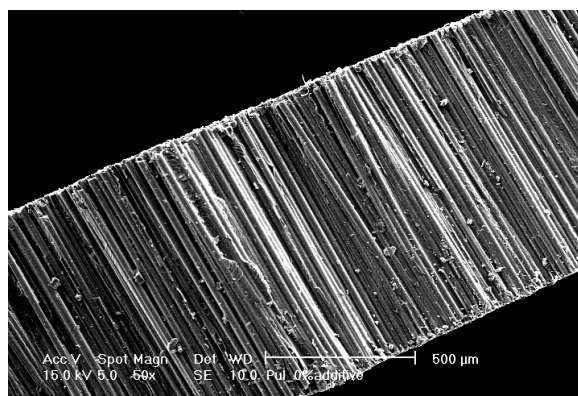
Obr. 4.18 Průměr pultruzního profilu s různým obsahem PVAc a PU



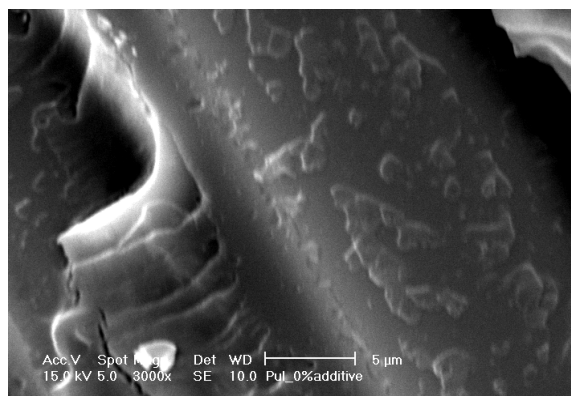
Obr. 4.19 Konečné smrštění pultruzního profilu s různým obsahem PVAc a PU

Konečné smrštění pultruzního profilu s různým obsahem PVAc a PU je vidět na obr. 4.19. Efekt PU je méně významný jako vliv PVAc. Pro objasnění byla provedena studie morfologie. Snímky struktury UP pryskyřice jsou uvedeny níže. Je patrné, že pryskyřice a skleněné vlákna jsou velmi dobře propojena a vlivem smrštění dochází k defektům v polymerní matrici. Průměr vláken je 13  $\mu\text{m}$  [107].

#### Pryskyřice bez aditiv

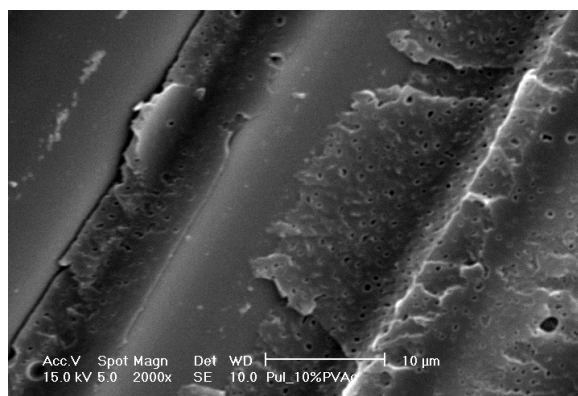


Obr. 4.20 Zvětšení 50x

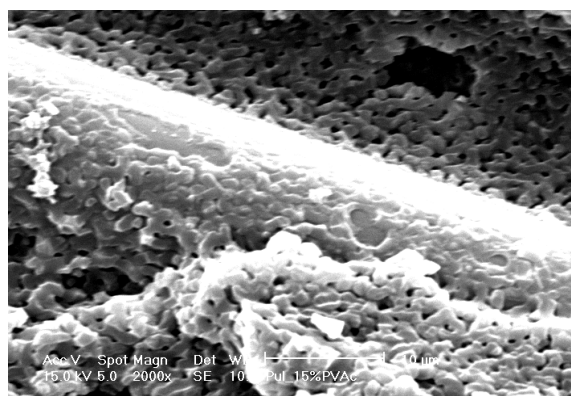


Obr. 4.21 Zvětšení 3 000x

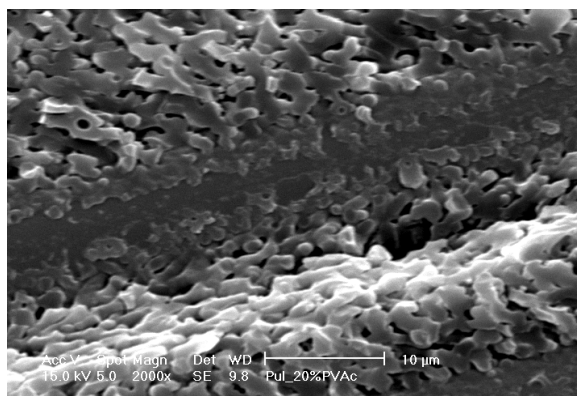
#### Pryskyřice s PVAc



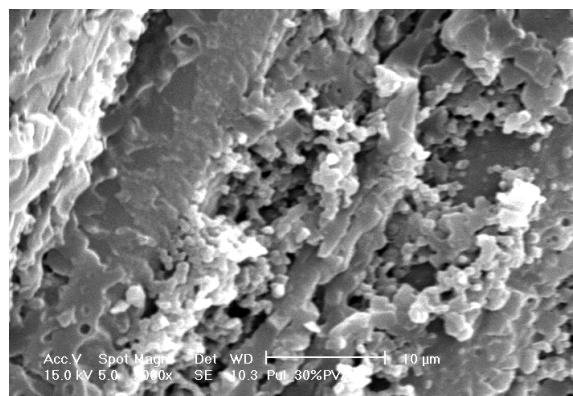
Obr. 4.22 10 % PVAc, Zvětšení 2000x



Obr. 4.23 15 % PVAc, Zvětšení 2000x



Obr. 4.24 20 % PVAc, Zvětšení  
2 000x



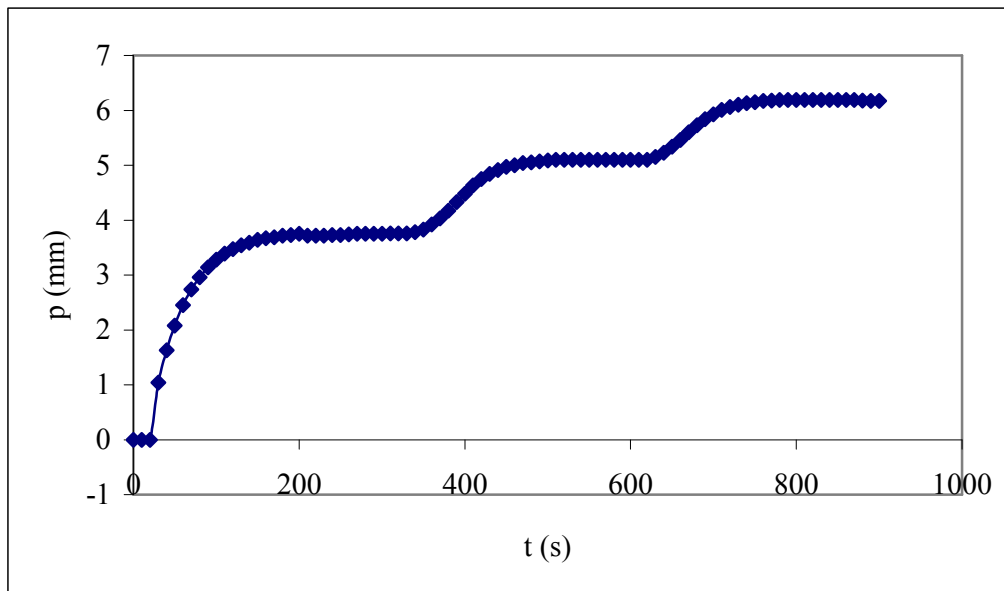
Obr. 4.25 30 % PVAc, Zvětšení  
2 000

Morfologie pultruzního profilu při různém obsahu PVAc je velmi dobře patrná na obrázcích výše. Je možno pozorovat strukturu s otvory pro nízkou koncentraci PVAc, kde toto vytváří diskontinuální fázi ve formě částic, které byly vymyty dichlormethanem. Při zvyšujícím se obsahu PVAc, jako na obr. 4.2.3, kde obsah PVAc byl 15 %, se začíná objevovat inverzní struktura materiálu, kde fáze PVAc je kontinuální a obaluje částice UP pryskyřice, které jsou však spojeny chemickými vazbami skrz fázi PVAc. Velikost částic UP pryskyřice je cca 1,5 µm. Spojené částice tvoří druhou kontinuální fázi. Mluvíme proto o bikontinuální fázi struktury pryskyřice. Totéž je možno vidět i na dalších obrázcích s vyšší koncentrací PVAc. V případě koncentrace aditiva PVAc 30 % však již dochází k roztržení struktury materiálu, neboť, propojení částic UP pryskyřice do kontinuální sítě je již velmi slabé z důvodu tlusté vrstvy PVAc. Důsledkem jsou nižší mechanické vlastnosti materiálu a nižší teplota skelného přechodu. Vznikající struktura polymerní matrice pak má vliv i na koeficient tepelné vodivosti. Dále se proto budeme zabývat jen pryskyřicemi neaditivovanými.

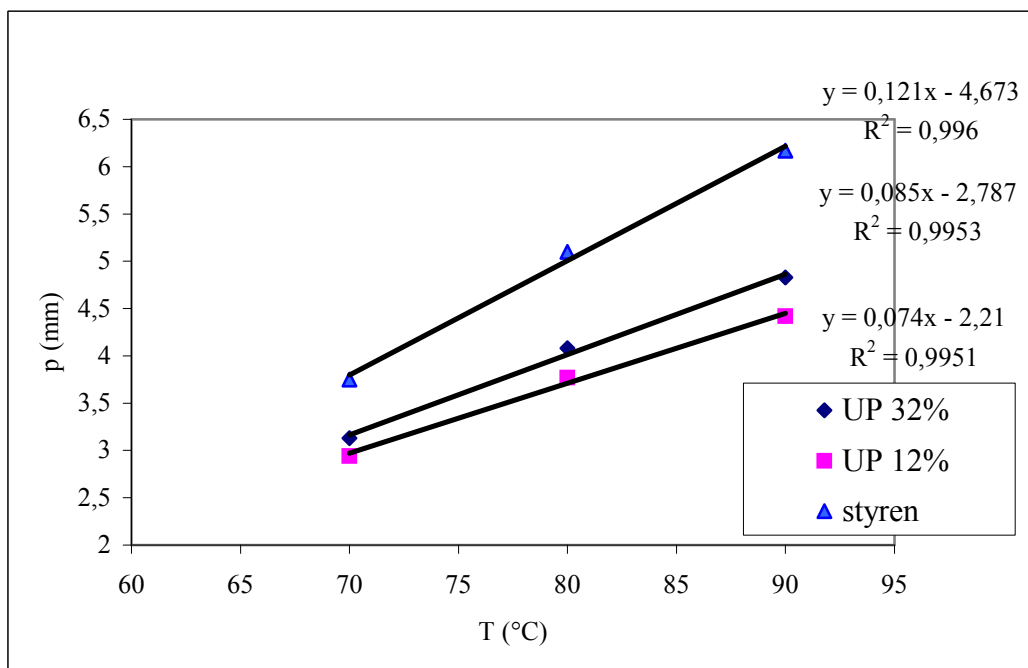
## 4.4.2 Koeficient objemové teplotní roztažnosti UP pryskyřice

### 4.4.2.1 Nevytvrzená pryskyřice

V kapalně formě se jedná o směs UP pryskyřice a styrenu, proto je nutno zjistit objemové roztažnosti obou látek.



Obr. 4.26 Posun pístu v čase při postupném zahřívání styrenu na 70, 80 a 90°C



Obr. 4.27 Závislost posunu pístu na teplotě pro styren a UP pryskyřice s různým obsahem styrenu

Na obr. 4.26 je graf závislosti posunu pístu při zahřívání styrenu v dilatometru o průměru 9,62 mm. Výška sloupce styrenu byla 90 mm. Podobně byly naměřeny i grafy pro pryskyřici s obsahem styrenu 12 % a 32 %. Z rovnice pro výpočet koeficientu objemové teplotní roztažnosti směsi dvou látek, rovnice (1.44), byla vypočtena hodnota pro UP bez styrenu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce XI a na obr. 4.27.

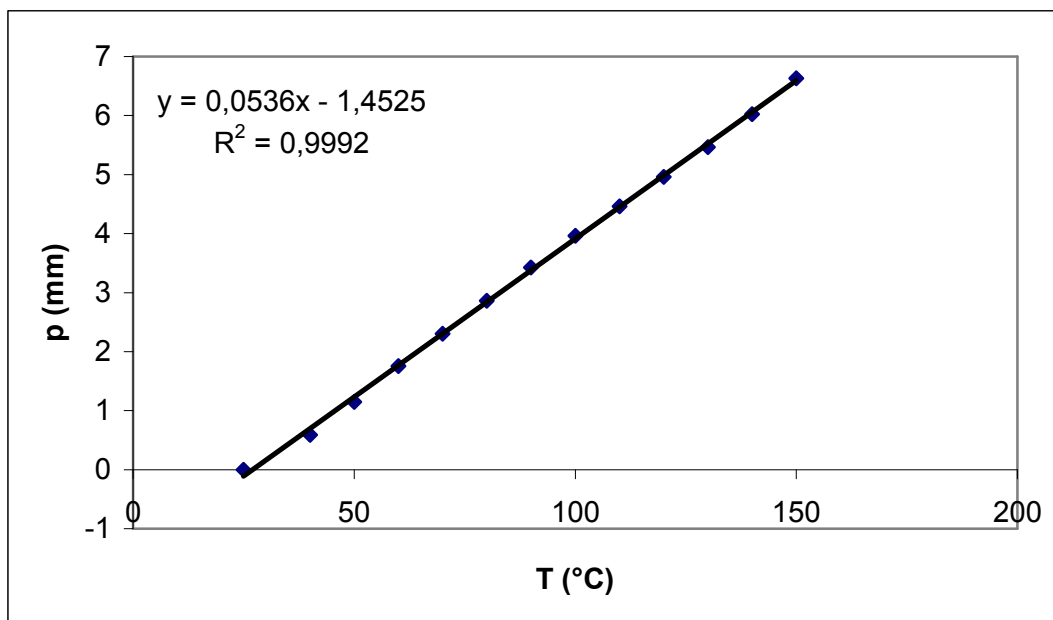
Tabulka XI Koeficienty objemové teplotní roztažnosti styrenu a UP pryskyřice zjištěné v rozmezí teplot 70 až 90 °C

Látka	$\beta$ (K <sup>-1</sup> )
Styren	$1,34 \cdot 10^{-3}$
UP	$7,57 \cdot 10^{-4}$
UP, 12% styrenu	$8,21 \cdot 10^{-4}$
UP, 32% styrenu	$9,44 \cdot 10^{-4}$



#### 4.4.2.2 Vytvrzená pryskyřice

Koeficient objemové teplotní roztažnosti pro vytvrzený vzorek byl měřen opět pomocí posunu pístu. Výsledky jsou zaznamenány v grafu na obr. 4.28.



Obr. 4.28 Závislost posunu pístu na teplotě pro vytvrzenou UP pryskyřici

Původní délka vzorku  $v_0$  byla 103,24 mm. Ze směrnice a po korekcích na přidání oleje byl naměřen  $\beta = 5,19 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [91].

## 4.5 Měření tepelné vodivosti

### 4.5.1 Fitchova metoda

Vlastní vyhodnocení součinitele tepelné vodivosti se provádělo nelineární regresí podle matematického modelu určeného pro uvedenou aparaturu [108]:

Tabulka XII: Průměrné hodnoty měření tepelné vodivosti

druh vzorku	číslo vzorku označení	tepelná vodivost (W . m <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )	průměrné hodnoty (W . m <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )
Série vzorků a)	A	0,4910	0,5164
	B	0,4895	
	C	0,5688	
Série vzorků b)	D	0,4394	0,4303
	E	0,4263	
	F	0,4251	
Vytvrzená pryskyřice	1	0,1583	0,1644
	2	0,1691	
	3	0,1508	
	4	0,1705	
	5	0,1734	

Teoretický odhad vodivosti kompozitu z vodivostí složek, složení a geometrického uspořádání

#### 4.5.1.1. Model paralelního zapojení odporu

Model vychází z analogie sdílení tepla vedením a vedením elektrického proudu. Z této analogie vyplývá vztah pro výpočet odhadu tepelné vodivosti kompozitu  $\lambda_c$  z objemových zlomků kompozitu skla  $v_1$  a pryskyřice  $v_2$ , tepelné vodivosti skla  $\lambda_1$  a tepelné vodivosti pryskyřice  $\lambda_2$ :

$$\lambda_c = \lambda_1 \cdot v_1 + \lambda_2 \cdot v_2 \quad (4.1)$$

Dosazením:

$$\lambda_c = 1,176 \cdot 0,648 + 0,164 \cdot 0,352$$

$$\lambda_c = 0,820 \text{ (W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

Tento model by měl teoreticky odpovídat vodivosti kompozitu při sdílení tepla podél vláken, neboť toto geometrické uspořádání odpovídá teoretickému odvození tohoto modelu.

#### 4.5.1.2 Model sériového zapojení odporu

Model vychází z analogie sériového zapojení elektrických odporů. Z této analogie vyplývá vztah pro výpočet odhadu tepelné vodivosti kompozitu  $\lambda_c$  z objemových zlomků kompozitu skla  $v_1$  a pryskyřice  $v_2$ , tepelné vodivosti skla  $\lambda_1$  a tepelné vodivosti pryskyřice  $\lambda_2$ :

$$\lambda_c = \left( \frac{v_1 + v_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \right)^{-1} \quad (4.2)$$

Po dosazení:

$$\lambda_c = 0,368 \text{ (W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

Tento model odpovídá měření kompozitů kolmo na vlákna jen s tou odchylkou, že složky kompozitů nemají rovinný tvar kolmý na směr sdílení tepla a navíc jedna fáze je v kompozitu kontinuálně spojena (matrice).

#### 4.5.1.3. Maxwellův vztah

$$\lambda_c = \frac{\lambda_1 + \lambda_2 - (\lambda_1 - \lambda_2) \cdot v_2}{\lambda_1 + \lambda_2 + (\lambda_1 - \lambda_2) \cdot v_2} \cdot \lambda_1 \quad (4.3)$$

Po dosazení:

$$\lambda_c = 0,682 \text{ (W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

Původní vztah uváděný v literatuře [109] je složitější a je určen pro různé geometrie diskontinuální fáze. Tento model je upraven pro válcové útvary orientované kolmo na směr vedení tepla.

Naměřená tepelná vodivost ve směru podél vláken je:

$$\lambda = 0,5164 \text{ (W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

Naměřená tepelná vodivost ve směru kolmo na vlákna je:

$$\lambda = 0,4303 \text{ (W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

Vypočtená tepelná vodivost podle matematických modelů je:

1) ve směru podél vláken...  $\lambda_c = 0,820 \text{ (W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$

2) ve směru kolmo na vlákna...  $\lambda_c = 0,368 \text{ (W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$

3) podle Maxwellova modelu...  $\lambda_c = 0,682 \text{ (W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$

Naměřená vodivost podél vláken jen výrazně vyšší než by odpovídalo teoretickému modelu. Je to zřejmě způsobeno povrchem vzorků, u kterých při opracovávání broušením mohlo dojít k vytrhávání jednotlivých vláken a vzniku nerovností, které nebylo možno eliminovat ani použitím hliníkové pasty. Skutečná tepelná vodivost v tomto směru bude zřejmě vyšší, tj. někde mezi naměřenou hodnotou a hodnotou teoretickou. Pro matematické modelování technologie procesu pultruze však vedení tepla ve směru podél vláken není příliš významné [38].

Pro vedení tepla kolmo na vlákno se podařilo připravit povrch vzorků kvalitnější a naměřená hodnota tepelné vodivosti dobře odpovídá teoretické hodnotě. Naměřená hodnota je přibližně o 10 až 15 % větší než podle modelu 2). Pro matematické modelování technologie procesu pultruze je tato hodnota nejdůležitější. Tuto hodnotu tedy lze dobře odhadnout pro kompozity s vlákny rovnoběžnými s osou tažení pultruzního profilu z modelu sériového zapojení tepelných odporů pomocí složení kompozitu a vlastností složek.

Teoretický odhad výsledné tepelné vodivosti z hodnot tepelné vodivosti jednotlivých složek kompozitu byl proveden třemi způsoby:

a) model paralelní (analogie paralelního zapojení odporu)

b) model sériový (analogie sériového zapojení odporu)

c) Maxwellův model.

Pro matematické modelování je nejdůležitější vodivost kolmo na směr vláken. Hodnoty vodivosti získané podle modelu paralelního zapojení odporů jsou pouze asi o 10 až 15 % nižší než experimentálně určená vodivost nestacionární metodou měření.

#### 4.5.1 Měření nestacionární metodou

Tabulka XIII Výsledky získané nestacionární metodou

Vzorek	Průměr r (m.10 <sup>-3</sup> )	Délka l (m.10 <sup>-3</sup> )	Konstanta K (m.10 <sup>-6</sup> )	Zahřívání		Chlazení		Průměrná teplotní vodivost  a (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> .10 <sup>-8</sup> )
				parametr a <sub>3</sub> (s <sup>-1</sup> )	Teplotní vodivost a (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> .10 <sup>-8</sup> )	parametr a <sub>3</sub> (s <sup>-1</sup> )	Teplotní vodivost a (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> .10 <sup>-8</sup> )	
1	7,45	81,7	9,45	0,00896 0,00954	8,47 9,02	0,00963 0,00965	9,10 9,12	<b>8,93</b>
2	7,44	84,7	9,44	0,00909 0,00861	8,58 8,13	0,0102 0,0102	9,63 9,59	<b>8,98</b>
3	7,39	86,0	9,32	0,00893 0,00937	8,32 8,74	0,0107 0,0099	9,96 9,24	<b>9,06</b>
4	7,48	81,5	9,54	0,0115 0,0120	11,0 11,5	0,0126 0,0128	12,0 12,3	<b>11,7</b>

1. základní směs pryskyřice
2. základní směs pryskyřice s 20 hmotnostními % aditiva URALLOY LP
3. základní směs pryskyřice s 30% hmotnostními % aditiva NORPOL 9885
4. základní směs pryskyřice s 30% hmotnostními % skleněných kuliček

Tabulka XIV Shrnutí výsledků získaný nestacionární metodou

Vzorek	Průměrná teplotní vodivost a (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> .10 <sup>-8</sup> )	Průměrná tepelná vodivost λ (W . m <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )
1	8,93	0,148
2	8,98	0,149
3	9,06	0,150
4	11,7	0,242

Z měření vyplývá, že přídavek aditiv mění teplotní vodivost jen nepatrně, příp. vůbec, neboť naměřené rozdíly jsou v rámci chyby měření. Přídavek skleněných kuliček teplotní vodivost naopak zvýšil, jak se očekávalo. Naměřené hodnoty dle Fitcha, kterou byla teplotní vodivost stanovena na  $0,164 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  byly o 10% než hodnoty teplotní vodivosti naměřené a nestacionární metodou, kterou byly stanoveny hodnoty tepelné vodivosti  $0,148 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Lze tedy konstatovat, že obě metody měření lze použít pro stanovení tepelné vodivosti UP pryskyřic [101].

## 4.6 Matematické modelování

### 4.6.1 Návrh matematického modelu

Předpoklady:

1. Je zanedbáno vedení tepla v ose z
2. Lokální tečení pryskyřice je zanedbáno
3. Difúze pryskyřice v průběhu vytvrzování je zanedbána

Pak platí:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right) + R_A \Delta H \quad 0 < r < R_v, 0 < t < t_k \quad (4.4)$$

$$\rho \frac{d\alpha}{dt} = -R_A \quad (4.5)$$

Okrajové a počáteční podmínky:

$$\frac{\partial T}{\partial r}(0, t) = 0 \quad (4.6)$$

$$T(r, 0) = T_0(r) \quad (4.7)$$

$$\alpha(r, 0) = 0 \quad (4.8)$$

$$-\lambda_p \frac{\partial T}{\partial r}(R_v, t) = k(t) [f(t) - T(R_v, t)] \quad (4.9)$$

Kinetika reakce je popsána rovnicí:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (4.10)$$

$$k_1 = k_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (4.11)$$

$$k_2 = k_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (4.12)$$

Pro závislost tepelné vodivosti na teplotě platí:

$$\lambda_p = \lambda_{p0} [1 - k_\lambda (T - T_0)] \quad (4.13)$$

Smrštění pryskyřice bylo do modelu zohledněno koeficientem prostupu tepla  $k(t)$ , který závisí na průměru pryskyřice  $R_t$  v daném čase  $t$ . Ten je však závislý na  $\alpha$  a teplotě. Řešení je proto rozděleno na část  $T \leq T_{\max}$  a  $T > T_{\max}$ . Popis platí pouze za předpokladů uvedených v kap. 3.2.3 (Přepočtení posuvu pístu na objemové smrštění). Z následujících rovnic lze určit  $k(t)$  v rovnici (4.9):

$$\beta_\alpha = (1-\alpha)\beta_R + \alpha\beta_c \quad (4.14)$$

$$V(t,\alpha) = V_0(1-\alpha.S_\infty)[1 + (1-\alpha)\beta_R(T-T_0) + \alpha\beta_c(T-T_0)] \quad (4.15)$$

1.  $T \leq T_{\max}$

$$k(t) = \left[ \frac{1}{\alpha_B} + \frac{\partial}{\lambda_H} \right] \quad (4.16)$$

$$V(t,\alpha) = z_1 \pi R_v \quad (4.17)$$

2.  $T > T_{\max}$

$$k(t) = \left[ \frac{1}{\alpha_B} + \frac{\delta_H}{\lambda_H} + \xi \frac{R_v - R_t}{\lambda_v} \right] \quad (4.18)$$

$$V(t,\alpha) = z_2 \pi R_t \quad (4.19)$$

$$z_2 = k_R R_t \quad (4.20)$$

Možná rozšíření modelu:

$$c_{p\alpha} = (1-\alpha)c_{pR} + \alpha.c_{pc} \quad (4.21)$$

$$c_p(T) = c_p(298)[1 + 1,2 \cdot 10^{-3}(T - 298)] = c_p(298)[0,64 + 1,2 \cdot 10^{-3}T] \quad (4.22)$$

$$\rho_\alpha = (1-\alpha)\rho_R + \alpha\rho_c \quad (4.23)$$

$$\rho = \left( \frac{\rho_0}{\beta \cdot V_0(T - T_0)} \right) \quad (4.24)$$

$$\frac{1}{\lambda_\alpha} = \frac{x_R}{\lambda_R} + \frac{(1-x_R)}{\lambda_C} \quad (4.25)$$



#### 4.6.2 Návrh numerického způsobu řešení matematického modelu

Návrh se opírá o způsob řešení nelineární parciální rovnice druhého řádu parabolického typu metodou sítí. Diskretizace spojitého řešení je založena na vytvoření ekvidistantní sítě a použití čtyř bodů sítě pro vytvoření diferenčních náhrad implicitní metodou. Jednotlivé nelinearity se řeší interakční metodou řešení soustavy nelineárních algebraických rovnic. Způsob jednotlivých náhrad je patrný z následujících rovnic [110].

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \lambda \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{d\lambda}{dT} \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right)^2 + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + R_A \Delta H \quad 0 < r < R_v, 0 < t < t_k \quad (4.26)$$

$$T(ih, jk) \approx u_i^j \quad (4.27)$$

$$\alpha(ih, jk) \approx \alpha_i^j \quad (4.28)$$

$$\rho c_p \frac{u_i^{j+1,s+1} - u_i^j}{k} = \frac{1}{ih} \lambda^{j+1,s} \frac{u_{i+1}^{j+1,s+1} - u_{i-1}^{j+1,s+1}}{2h} + \left( \frac{d\lambda}{du} \right)^{j+1,s} \cdot \frac{u_{i+1}^{j+1,s+1} - u_{i-1}^{j+1,s+1}}{2h} \cdot \frac{u_{i+1}^{j+1,s} - u_{i-1}^{j+1,s}}{2h} +$$

$$\lambda^{j+1,s} \frac{u_{i+1}^{j+1,s+1} - 2u_i^{j+1,s+1} + u_{i-1}^{j+1,s+1}}{h^2} + R_{Ai}^{j+1,s+1} \Delta H + O(k) + O(h^2) \quad (4.29)$$

$$R_{Ai}^{j+1,s+1} = -\rho \frac{\alpha_i^{j+1,s+1} - \alpha_i^j}{k} \quad (4.30)$$

$$\frac{\alpha_i^{j+1,s+1} - \alpha_i^j}{k} = \left( k_{1i}^{j+1,s} + k_{2i}^{j+1,s} [\alpha_i^{j+1,s}]^m \right) (1 - \alpha_i^{j+1,s})^n \quad (4.31)$$

$$k_{1i}^{j+1,s} = k_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{R \cdot u_i^{j+1,s}}\right) \quad (4.32)$$

$$k_{2i}^{j+1,s} = k_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{R \cdot u_i^{j+1,s}}\right) \quad (4.33)$$

$$u_i^0 = T_p(ih) \quad i = 1, 2, \dots, N-1 \quad (4.34)$$

$$\alpha_i^0 = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N-1 \quad (4.35)$$

$$-\lambda_i^{j+1,s} \frac{-3u_{N-2}^{j+1,s+1} + 4u_{N-1}^{j+1,s+1} - u_N^{j+1,s+1}}{2h} = K((j+1)k)(f((j+1)k) - u_N^{j+1,s+1}) \quad (4.36)$$

$$\lambda_i^{j+1,s} = \lambda_{p0} (1 - k_\lambda (u_i^{j+1,s} - T_0)) \quad (4.37)$$

$$Fo = \frac{\frac{\lambda_0}{\rho c_p} t}{R_v^2} \quad (4.38)$$

$$\Delta t = \frac{t_k}{M} \quad (4.39)$$

$$k = \frac{\frac{\lambda_0}{\rho c_p} \Delta t}{R_v^2} \quad (4.40)$$

$$X = \frac{r}{R_v} \quad (4.41)$$

$$h = \frac{1}{N} \quad (4.42)$$

### 4.6.3 Přesnost numerického řešení a stabilita interakčního procesu

Při zadávání dat do simulačního programu musíme dbát určitých pravidel:

1. konvergence numerického řešení k přesnému řešení je vyjádřena v rovnici (4.29). Numerická metoda tedy dobře konverguje pokud velikost  $k$  (časový krok sítě) a velikost  $h_2$  ( $h$  je prostorový krok sítě) jsou srovnatelně velké.

Pro konkrétní hodnoty dat uvedených v předchozích tabulkách např. vychází, že zvolíme-li prostorový krok sítě  $h = 0,001$  potom srovnatelný časový krok  $k$  je  $10^{-6}$  což odpovídá přibližně  $0,001s$ . V tomto případě se bude při každém interakčním kroku řešit 1001 algebraických rovnic o 1001 neznámých uspořádaných do triagonální matice.

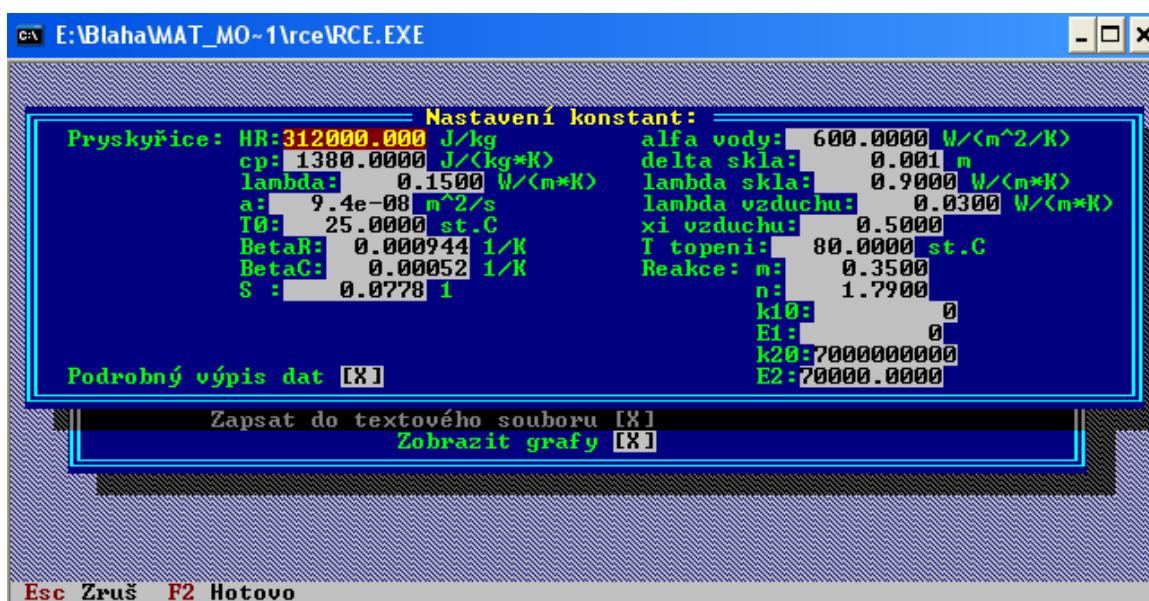
2. stability interakčního procesu závisí na vstupních datech především na nelineárnosti rovnice (3). Při nízké hodnotě nelinearity dochází vždy jen k několika interakcím. Při vysoké hodnotě nelineárnosti úlohy se provádí stovky interací. Při zadání extrémní nelinearity dojde k překročení schopnosti řešit úlohu navrženou metodou a program se ukončí ohlášením chyby při numerických výpočtech nebo alokace paměti. Proto je software vybaven možností automaticky měnit časový krok  $k$  a tím se významně zlepší stabilita interakčního procesu. Dále je program vybaven možností prodlužování časového kroku v oblastech kdy výpočet probíhá v málo nelineární oblasti, čímž se významně zkracuje doba výpočtu. Bez tohoto způsobu automatické regulace výpočtu by program nebyl schopen provést úlohu za rozumně dlouhou dobu.

## 4.6.4 Vstup dat

Vstupní data procesu se zadají do simulačního softwaru, který umožňuje matematické vyhodnocení procesu a zaznamenání výsledných dat. Na obr. 1 je tabulka pro zadání parametrů výpočtu. Na obr. 4.30 je tabulka zadávání konstant procesu.



Obr. 4.29 Simulační software – parametry výpočtu



Obr. 4.30 Simulační software – nastavení konstant

#### **4.6.5 Možnosti zpracování výsledných dat**

Po skončení výpočtu v simulačním programu jsou výsledky zaznamenány v textovém souboru, který se nachází v adresáři programu. S výslednými daty lze dále pracovat v jakémkoliv vhodném tabulkovém procesoru. Příklad zpracování hodnot je na grafu na obr. č.4.31 a č. 4.32.

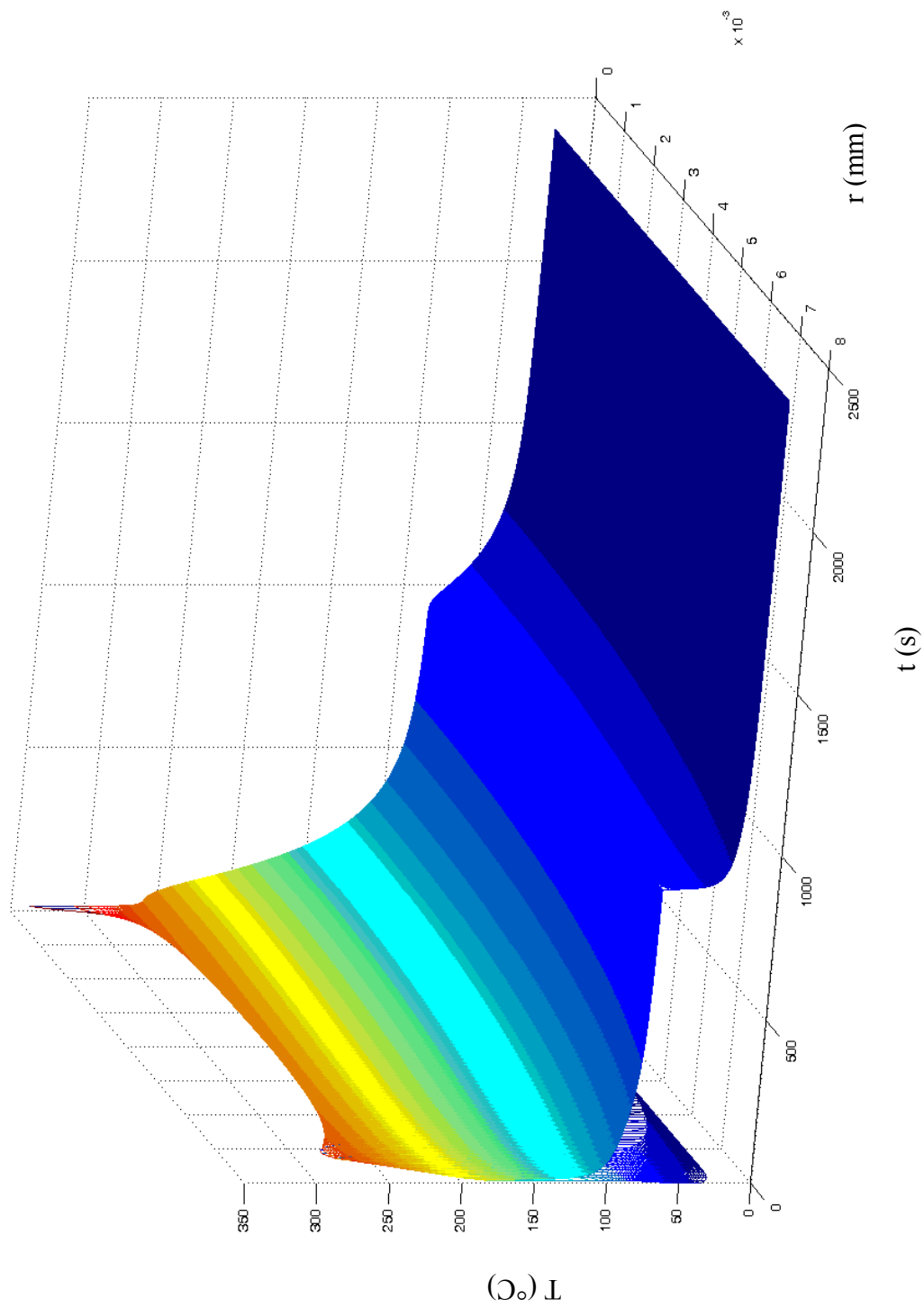
#### **4.6.6 Shrnutí simulace**

Byl sestaven matematický model vytvrzování nenasyčené polyesterové pryskyřice založený na sdílení tepla vedením se simultánně probíhající chemickou reakcí vytvrzování. Model je koncipován tak, aby umožnil zjistit objemové smrštění polyesterové pryskyřice v průběhu vytvrzování.

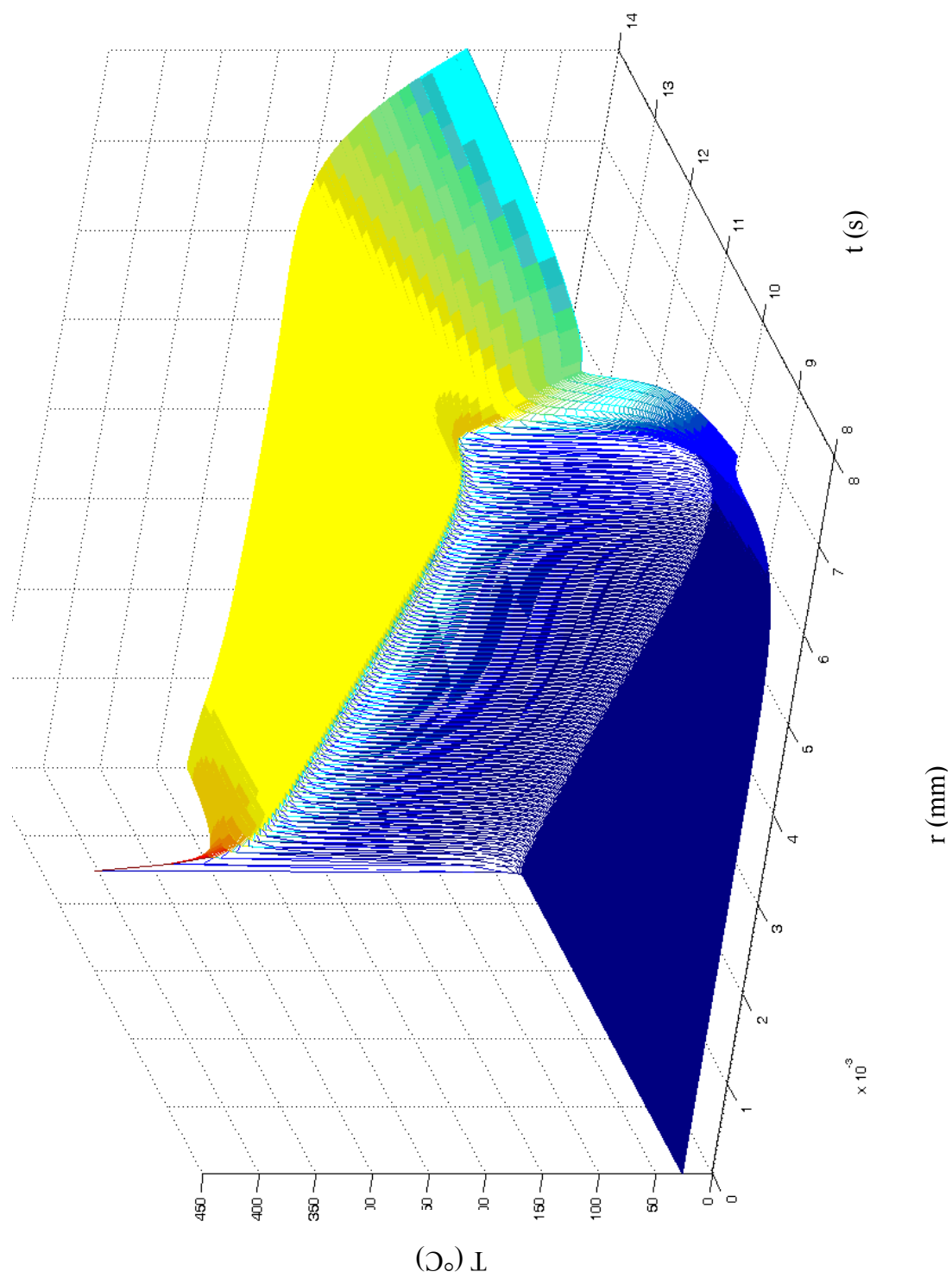
Řešení modelu bylo navrženo pomocí metody sítí. Je uvedena konvergence numerického řešení k přesnému řešení a stabilita interakčního procesu řešení nelinearity úlohy.

Byl vypracován počítačový program na základě návrhu numerického řešení metodou sítí, program byl odladěn a testována jeho konvergence a stabilita interakčního procesu. Tyto odpovídají teoretickým předpokladům. Pro konkrétní vstupní data byly provedeny výpočty. Z výsledků je možno zjistit průběh teplotního pole, koncentračního pole a objemového smrštění v průběhu procesu vytvrzování. Získané číselné výsledky lze relativně jednoduchým způsobem graficky interpretovat.

Obr. Č. 4.31 Závislost teploty na čase



Obr. Č. 4.32 Závislost teploty na čase v časovém úseku 8 – 16 s (úsek, v kterém probíhá chemická reakce)



## 4.7 Aplikace matematického modelu pro vytvrzování čisté UP

### 4.7.1 Vstupní data pro numerické řešení matematického modelu

Tabulka XV Vstupní data pro pryskyřici VIAPAL H262S - pevná

Veličina	Hodnota
$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> ) při 25 °C [84]	1160
$c_p$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) při 25 °C [84]	1380
$\lambda_{p0}$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) při 25 °C [100]	0,15
$k_\lambda$ (1) [170]	0
$\Delta H_t$ (J.kg <sup>-1</sup> )	312 000
$k_{10}$ (s <sup>-1</sup> )	0
$k_{20}$ (s <sup>-1</sup> )	2,5.10 <sup>8</sup>
$E_{10}$ (J.mol <sup>-1</sup> )	0
$E_{20}$ (J.mol <sup>-1</sup> )	70 000
$R$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	8,314
$m$ (1)	0,35
$n$ (1)	1,79
$\xi$ (1)	0,5
$\beta_R$ (K <sup>-1</sup> )	9,44.10 <sup>-4</sup>
$\beta_C$ (K <sup>-1</sup> )	5,19.10 <sup>-4</sup>
$S_\infty$ (1)	0,0778
$\lambda_v$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) při 25 °C [111]	0,03

Tabulka XVI Vstupní data charakterizující zařízení- volitelná

Veličina	Hodnota
$R_v$ (m)	0,0079
$T_0$ (°C)	25
$f(t)$ (°C)	80 až 150
$t_k$ (s)	700
$\delta_H$ (m)	10 <sup>-3</sup>
$\lambda_H$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) při 25 °C [172]	0,9
$\alpha_B$ (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )	600

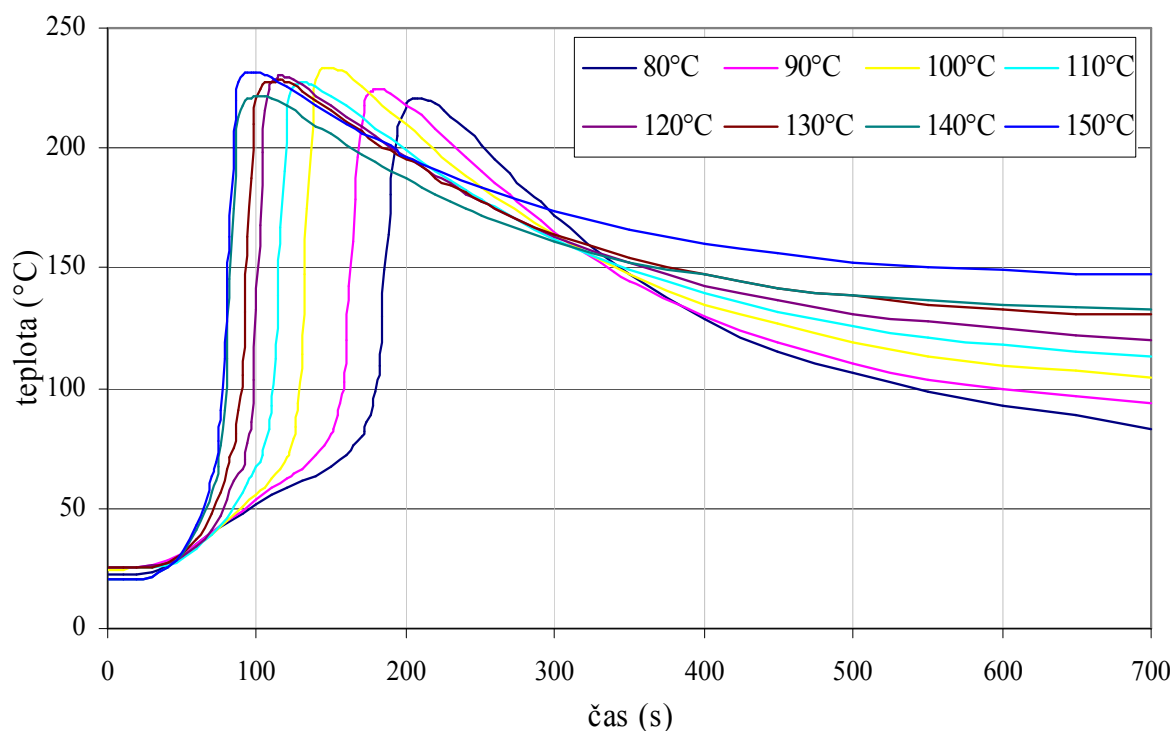


## 4.7.2 Laboratorní experimenty

Laboratorní experiment byl proveden stejně, jak je popsáno v kapitole 4.1, Byla použita teplota lázně, a to od 80 do 150 °C, zvyšována o 10 °C. Měření byla prováděna v termostatu, ve kterém byl temperovaným médiem silikonový olej. Byla použita základní směs UP. Průměr vzorku byl 15,9 mm.

Tabulka XVII Naměřené průměrné hodnoty

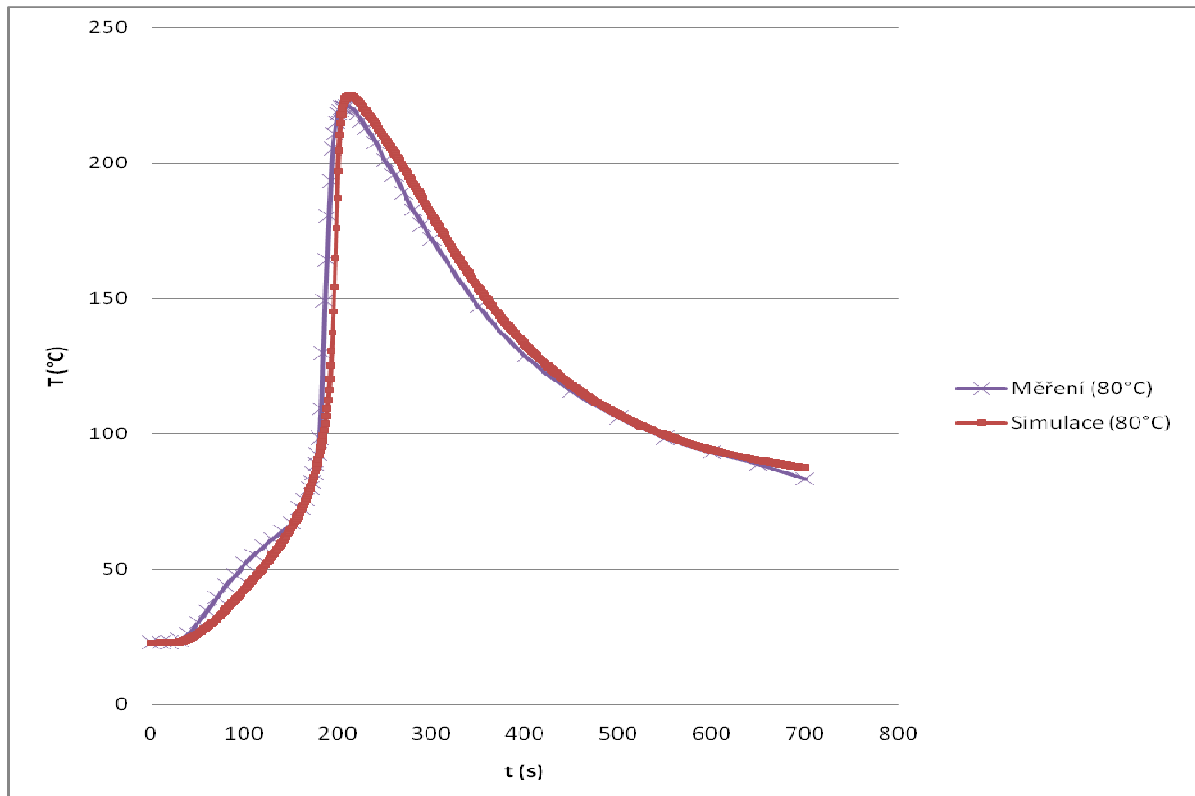
Teplota lázně [°C]	Tmax [°C]	čas gelovatění [s]	čas vytvrzení [s]
80	218,7	35,7	66,2
90	226,1	27,8	53,0
100	231,7	13,3	30,7
110	227,2	10,5	32,0
120	227,4	8,0	30,5
130	226,2	8,3	33,8
140	228,0	6,5	30,0
150	232,2	5,9	28,6



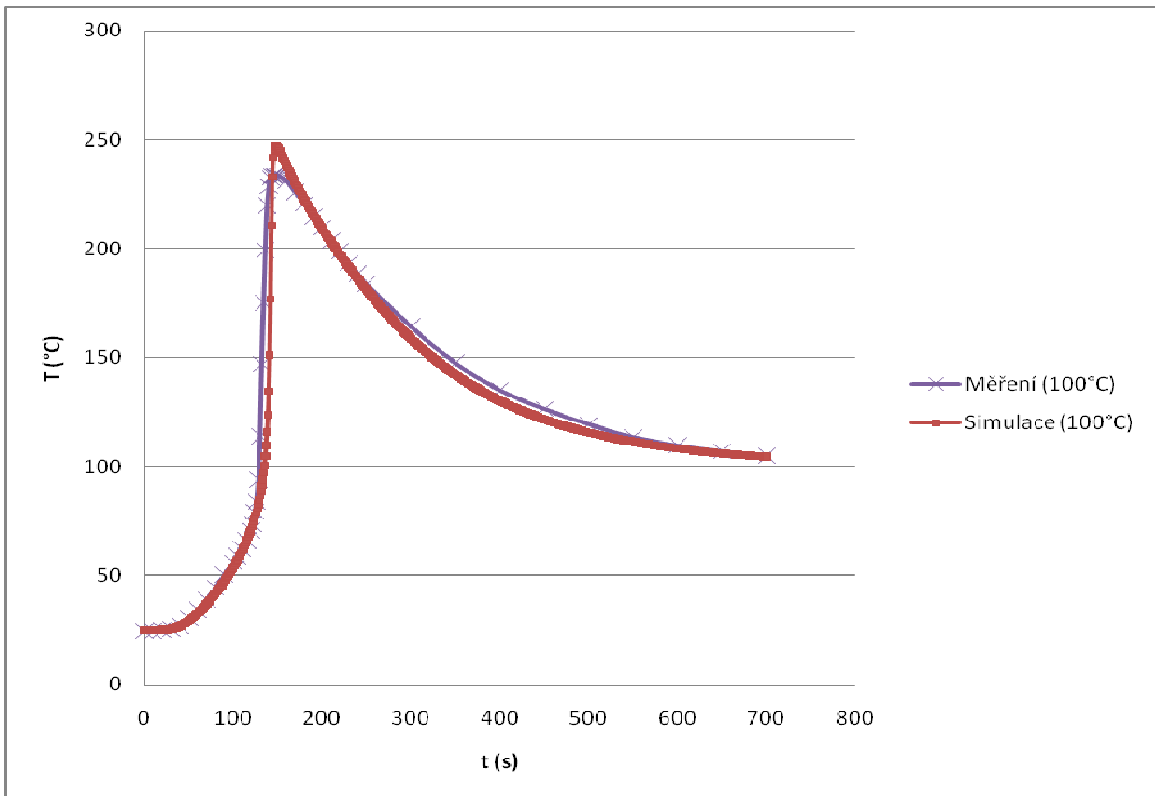
Obr. 4.33 Závislost teploty na čase při různých teplotách lázně v centru zkumavky

### 4.7.3 Matematická simulace a srovnání s laboratorními experimenty

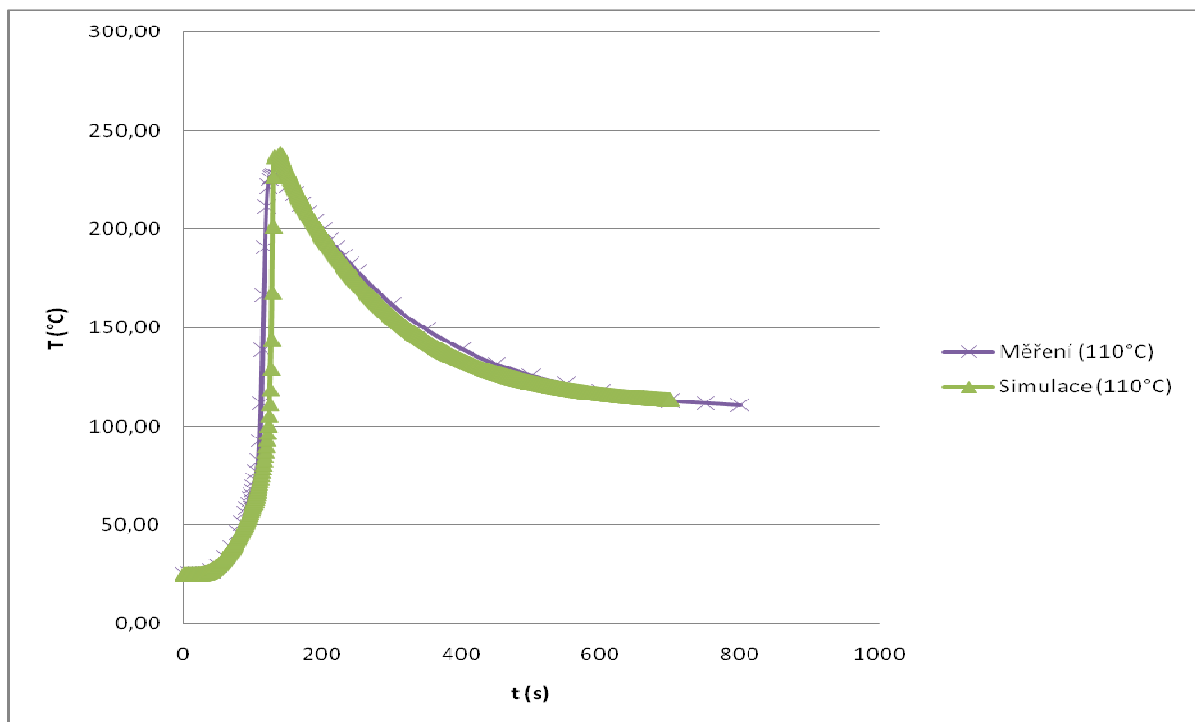
Matematický model byl použit pro simulaci dat vytvrzování pryskyřice při teplotě lázně při jednotlivých teplotách a výsledky byly srovnány s laboratorním experimentem. Na základě simulace byl vypočten i stupeň konverze a zobrazen v grafech.



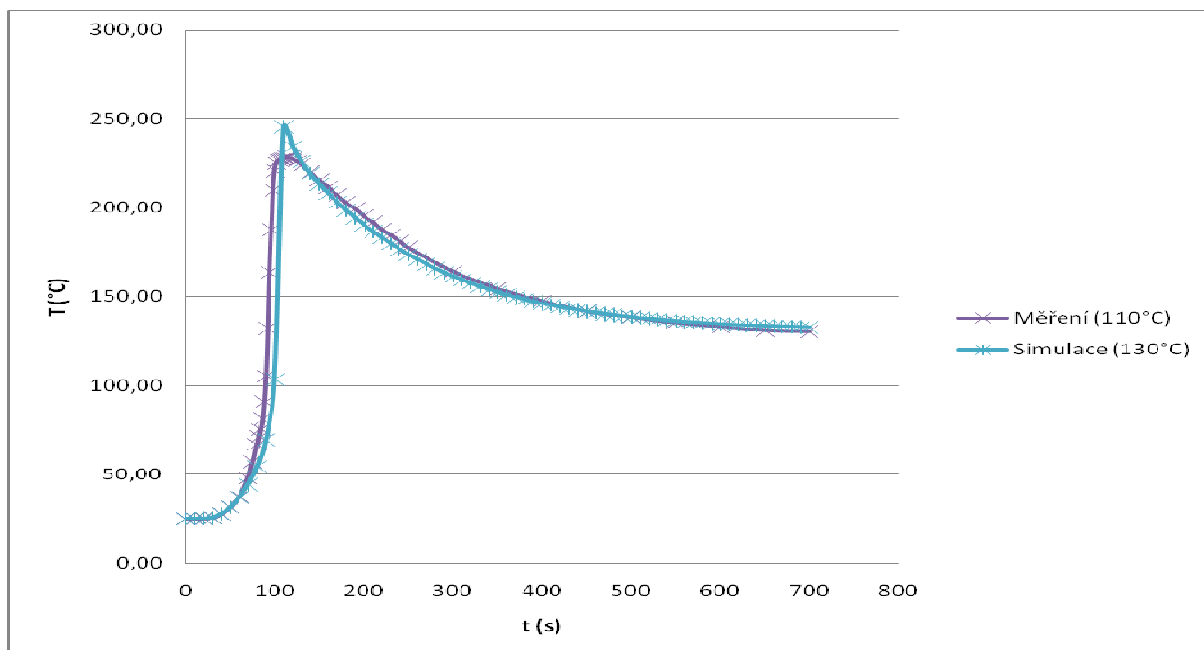
*Obr. 4.34 Srovnání naměřených a simulovaných dat závislosti teploty na čase v centru zkumavky při teplotě lázně 80°C*



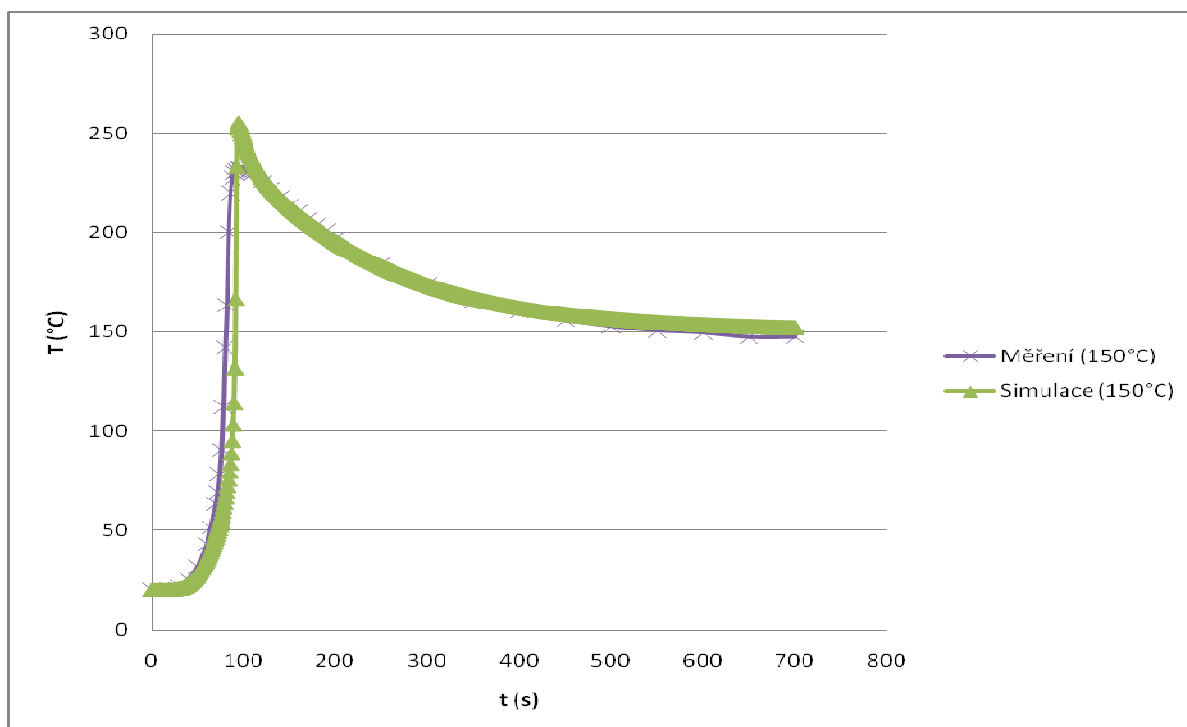
Obr. 4.35 Srovnání naměřených a simulovaných dat závislosti teploty na čase v centru zkumavky při teplotě lázně 100°C



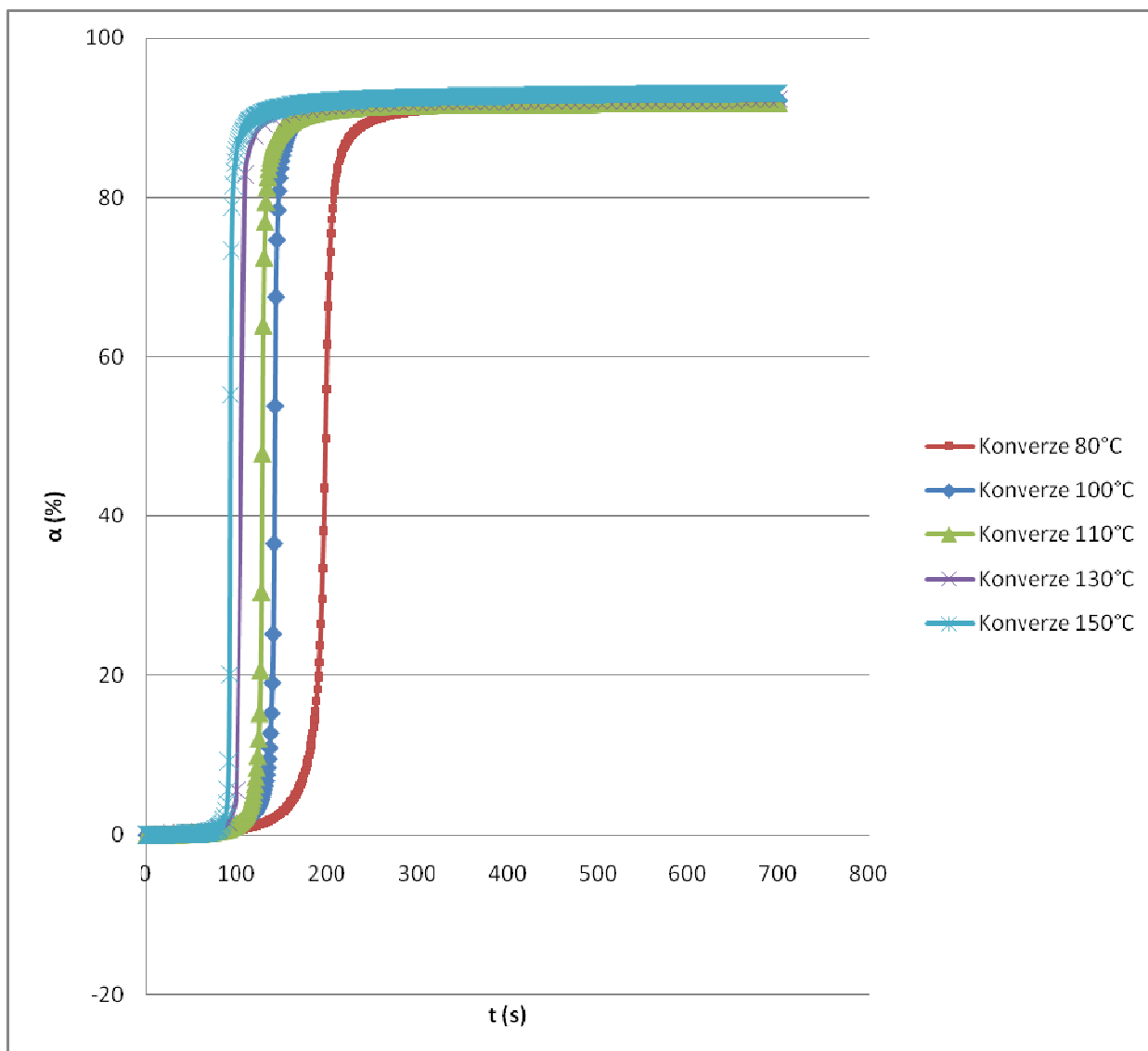
Obr. 4.36 Srovnání naměřených a simulovaných dat závislosti teploty na čase v centru zkumavky při teplotě lázně 110°C



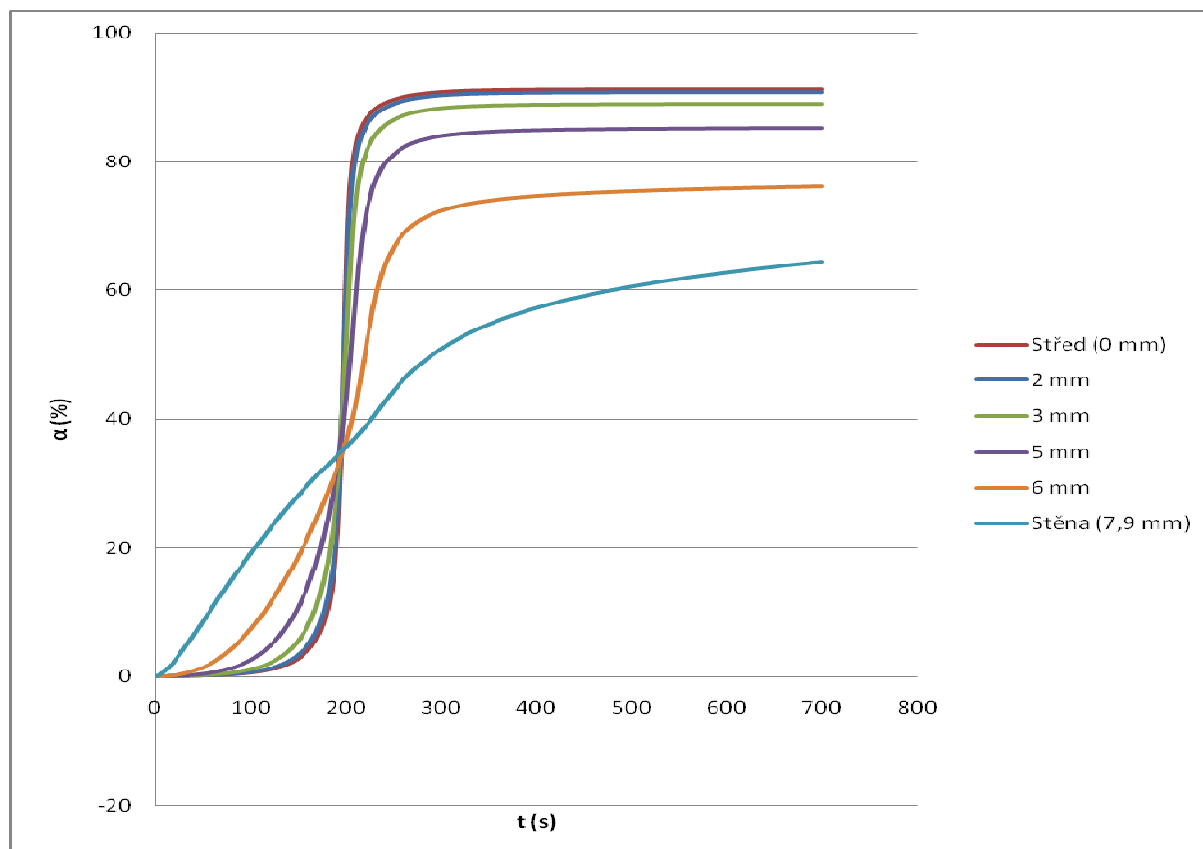
Obr. 4.37 Srovnání naměřených a simulovaných dat závislosti teploty na čase v centru zkumavky při teplotě lázně 130°C



Obr. 4.38 Srovnání naměřených a simulovaných dat závislosti teploty na čase v centru zkumavky při teplotě lázně 150°C



Obr. 4.39 Zobrazení simulovaných dat závislosti stupně konverze na čase v centru zkumavky při teplotě lázně 80°C, 100°C, 110°C, 130°C a 150°C



Obr. 4.40 Zobrazení simulovaných dat závislosti stupně konverze na čase v různé vzdálenosti od centra zkumavky při teplotě lázně 80°C

Z provedených srovnání naměřených a simulovaných dat vyplynula poměrně dobrá shoda měření a vypočtených dat matematickým modelem. Odchytky jsou v maximální dosažené teplotě reakce, kdy matematický model toto maximum obvykle vypočte jako větší. Je to dáno zřejmě příliš velkou rychlostí změny procesu (teploty) a tím zanesení velké chyby do simulace. Další odchytky byly nalezeny v počáteční fázi vytvrzování, kdy matematický model nepostihuje fázi inhibice, což je ale dáno použitím tříparametrového modelu místo modelu čtyřparametrového, pro který se nepodařilo spočítat spolehlivé data pro koeficient  $k_{01}$ . Z uvedených výsledků vyplývá, že matematický model je funkční a poskytuje poměrně věrný obraz o procesech probíhajících během vytvrzování. Je jej proto možno použít pro simulaci vytvrzování v rámci technologie pultruze.

## 4.8 Poloprovozní experimenty

### 4.8.1 Měření rychlosti reakce na pultruzní lince metodou DA

Na testovacím zařízení byl připravován kompozitový profil o průměru 10 mm při teplotách formy 170 až 200°C a rychlostech tažení 15 až 40 cm/min. Reálné rychlosti se od nastavených mírně lišily, viz. tabulka XVIII, kde jsou uvedeny i ostatní sledované parametry, jako bylo minimum signálu DA, maximum teploty měřené termočlánkem, a časy dosažení toho minima a maxima. Z těchto časů pak byla vypočtena vzdálenost ve formě, kdy k minimu DA resp. maximu teploty došlo.

Z technologického hlediska se jedná o dva velmi důležité údaje, neboť minimum DA určuje, kdy je viskozita použité polymerní matrice nejnižší, tj. bod, ve kterém dochází k nejlepší impregnaci výztuže a zároveň začíná převládat efekt zvyšování viskozity v důsledku síťování nad efektem snižování viskozity v důsledku zvyšování teploty polymerní matrice. Za tímto bodem dochází k fixování finálního tvaru profilu, a je nutno, aby byl ve formě v její části o konstantním průřezu, ale zároveň ne příliš blízko konci.

Maximum teploty určuje bod, ve kterém rychlost vytvrzování dosáhla svého maxima, a kdy už je tvar profilu dostatečně fixován. Od tohoto bodu dochází k chladnutí profilu a tedy jeho smršťování v důsledku efektu teplotní roztažnosti a zvyšujícího se stupně konverze. Za tímto bodem již profil přestává být v kontaktu s formou, tj. forma již není nezbytná a je tedy žádoucí, aby tento bod byl co nejblíže konce formy.

Tabulka XVIII Přehled výsledků měření teploty a DA v pultruzním profilu

Rychlost (m/min)	T formy (°C)	DA min (s)	DA min (m)	T max (s)	T max (m)	Tmax (°C)	DA min (V)
0,141	180	110	0,258	224	0,525	189	0,532
0,205	170	90	0,308	166	0,568	177	0,609
0,197	180	84	0,276	165	0,542	188	0,442
0,244	170	75	0,305	131	0,532	175	0,594
0,244	180	72	0,293	133	0,541	186	0,535
0,244	190	70	0,285	131	0,532	197	0,544
0,244	200	66	0,268	132	0,537	204	0,349
0,300	180	56	0,280	104	0,520	184	0,562
0,390	180	51	0,331	86	0,559	181	0,566

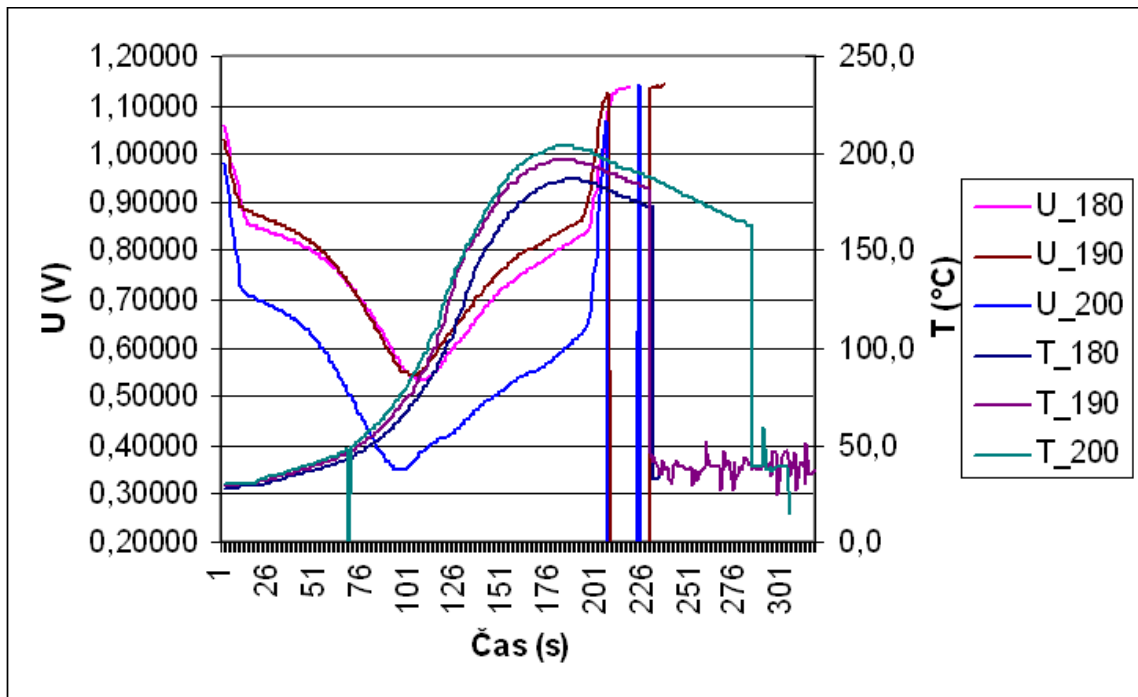
Pro porovnání efektu jednotlivých technologických parametrů, v tomto případě rychlosti tažení profilu a teploty formy, byly provedeny dvě sady měření: Měření za konstantní rychlosti tažení, viz, tabulka XIX a měření za konstantní teploty formy, viz. tabulka XX.

Na obr. 4.41 jsou zobrazeny závislosti naměřeného napětí a teploty při tažení profilu a rychlostí 24,4 cm/min a při teplotách formy 180, 190 a 200 °C.

Tabulka XIX Přehled výsledků měření teploty a DA v pultruzním profilu taženém za konstantní rychlosti 24,4 cm/min

Rychlost (m/min)	T formy (°C)	DA min (s)	Da min (m)	T max (s)	T max (m)	Tmax (°C)	DA min (V)
0,244	170	75	0,305	131	0,532	175	0,594
0,244	180	72	0,293	133	0,541	186	0,535
0,244	190	70	0,285	131	0,532	197	0,544
0,244	200	66	0,268	132	0,537	204	0,349



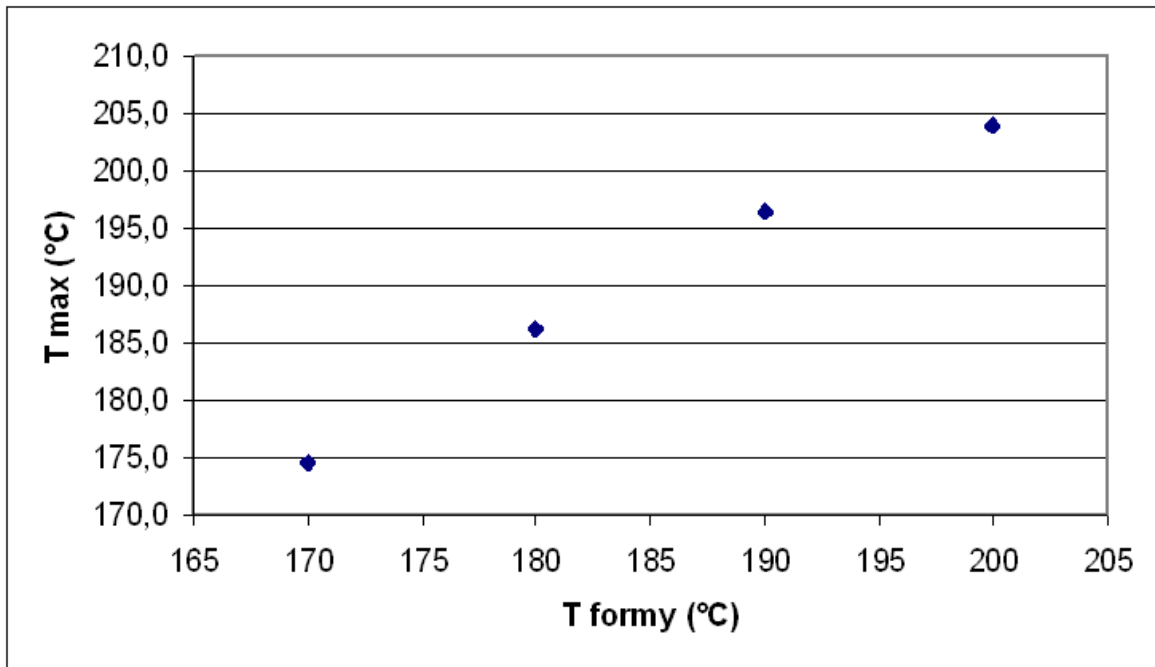


Obr. 4.41 Souhrn závislostí teploty a snímaného napětí na čase při různých teplotách formy a rychlosti tažení 24,4 cm/min

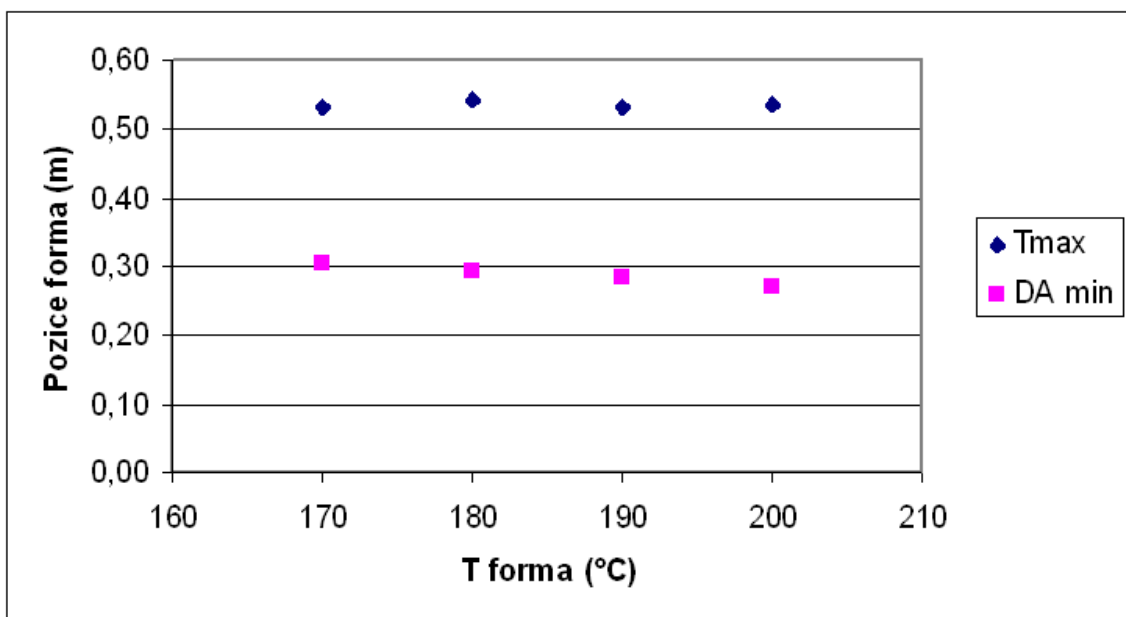
Na grafických závislostech je možno odečíst čas, kdy se měřící sonda dostala do kontaktu s formou (počátek křivky), čas, ve kterém byla navedena celá do formy (první zlom na křivce), čas minima DA, čas maxima dosažení teploty během tažení, čas kontaktu měřící sondy s koncem hlavy (třetí zlom na křivce) a konečně čas, ve kterém sonda opustila pultruzní hlavu (konec křivky – ztráta signálu).

Na následujících obrázcích je patrna závislost maxima dosažené teploty profilu na teplotě formy, obr. 4.42 a závislost pozice minima DA a maxima teploty na teplotě formy, obr. 4.43. Obecně lze říci, že s rostoucí teplotou formy lze zvyšovat stupeň konverze polymerní matrice, neboť roste maximální dosažená teplota v profilu a tím i dosažený stupeň konverze, protože toto maximum je téměř ve stejném místě formy při různých teplotách formy. Zároveň klesá vzdálenost pozice minima DA od začátku formy, což znamená, že

se sice zkracuje čas nutný pro prosycení skleněných vláken polymerní matricí, ale zároveň prodlužuje čas jejího vytvrzení a zafixování tvaru.



Obr. 4.42 Závislost maxima teploty na teplotě formy při rychlosti tažení 24,4 cm/min

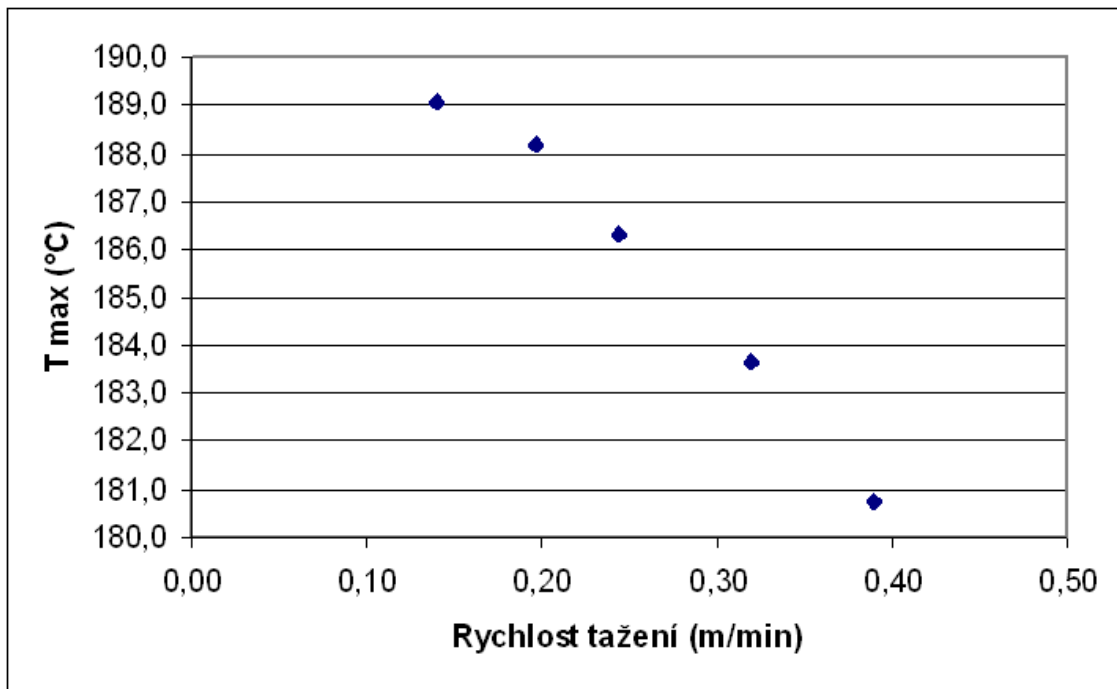


Obr. 4.43 Závislost polohy maxima teploty a minima DA na teplotě formy při rychlosti tažení 24,4 cm/min

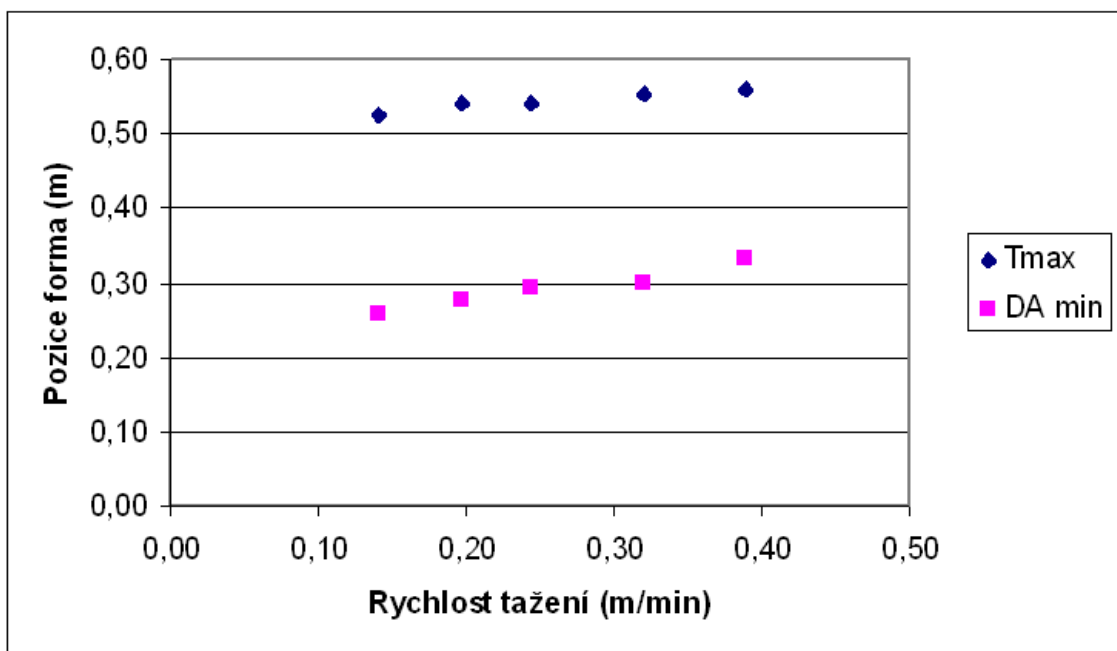
Dalším parametrem, který určuje stupeň konverze a tím i kvalitu taženého profilu je rychlost tažení. Výsledky jsou shrnuty v tabulce XX a zaznamenány na obr. 4.44 a 4.45. Ze získaných závislostí lze říci, že dosažené maximum teploty klesá v daném intervalu rychlostí téměř lineárně s rostoucí rychlostí tažení, což je dáno kratší dobou setrvání profilu ve formě a tím i menším předaným teplem, které iniciuje vytvrzování. Je tedy patrné, že s rostoucí rychlostí stupeň vytvrzení (stupeň konverze) profilu klesá. Toto maximum se také posunuje blíže ke konci formy, stejně jako minimum DA. Minimum DA se posunuje ke konci formy rychleji, než maximum teploty. Z toho plyne, že profil má tak kratší čas i kratší dráhu kontaktu s formou na zafixování tvaru s rostoucí rychlostí tažení profilu. Na průběhu změn maximální teploty, její pozice ve formě a pozice teplotního minima nelze nalézt žádný zlom, tudíž snižování stupně konverze a tím i kvality profilu se děje pozvolna a nelze určit zlomovou charakteristickou hodnotu rychlosti tažení. Kvalitu profilu je tedy nutno určit z mechanických zkoušek a zpětně stanovit optimální hodnotu minima DA a maxima teploty, které je pak možno použít jako kontrolní během výroby profilu.

Tabulka XX Přehled výsledků měření teploty a DA v pultruzním profilu tažených při konstantní teplotě formy 180°C

Rychlost (m/min)	T formy (°C)	DA min (s)	Da min (m)	T max (s)	T max (m)	Tmax (°C)	DA min (V)
0,141	180	110	0,258	224	0,525	189	0,532
0,197	180	84	0,276	165	0,542	188	0,442
0,244	180	72	0,293	133	0,541	186	0,535
0,300	180	56	0,280	104	0,520	184	0,562
0,390	180	51	0,331	86	0,559	181	0,566



Obr. 4.44 Závislost dosažené maximální teploty na rychlosti tažení při teplotě formy 180°C



Obr. 4.45 Závislost pozice maxima teploty a minima DA na rychlosti tažení při teplotě formy 180°C

Z výše získaných výsledků lze říci, že rostoucí rychlost tažení snižuje stupeň konverze polymerní matrice při dané teplotě formy, zatímco rostoucí teplota formy tento stupeň konverze zvyšuje. Platí tedy, že jeden parametr je možné kompenzovat druhým. Při zvýšení rychlosti tažení lze tedy zvýšit i teplotu formy a tím dosáhnout stejného stupně konverze taženého profilu, jaký byl před změnou. Toho lze využít při optimalizaci výrobního procesu, protože pokud je stanoveno poloha minima DA a maxima teploty, pak lze nastavit nové technologické parametry tak, aby se tyto body kryly při nových podmínkách s body při původních podmínkách. Pomocí DA lze tuto skutečnost velmi jednoduše kontrolovat, čímž je možné sledovat kvalitu procesu pultruze v jejím průběhu a případně dělat okamžité zásahy nutné ke korekci nepříznivých odchylek od ideálního stavu.

## 4.9 Srovnání poloprovozních experimentů se simulací dat

### 4.9.1 Vstupní data

Pro simulaci pultruze byla vypočtena doba zdržení profilu v pultruzní hlavě tak, že při 60 cm délky a rychlosti 24,4 cm/min byla doba setrvání profilu v pultruzní hlavě 150 s. Dále byla vypočtena celková energie reakce na 1g materiálu z tepla reakce pryskyřice a obsahu skleněných vláken.

Byla také změněna okrajová podmínka tak, že v:

$$-\lambda_p \frac{\partial T}{\partial r}(R_v, t) = k(t) [ f(t) - T(R_v, t) ] \quad (4.43)$$

$$\text{byl výraz } (f(t) - T(R_v, t)) = T_R(t) \quad (4.44)$$

Smrštění pryskyřice bylo do modelu zohledněno koeficientem prostupu tepla  $k(t)$ , který závisí na průměru pryskyřice  $R_t$  v daném čase  $t$ . Ten je však závislý na  $\alpha$  a teplotě. Řešení je proto rozděleno na část  $T \leq T_{\max}$  a  $T > T_{\max} \therefore$

$$1. T \leq T_{\max}$$

$$k(t) = 1 \quad (4.45)$$

$$2. T > T_{\max}$$

$$k(t) = \left[ \xi \frac{R_v - R_t}{\lambda_v} \right] \quad (4.46)$$

Tabulka XXI Vstupní data pro profil s pryskyřice VIAPAL H262S a 80% skla

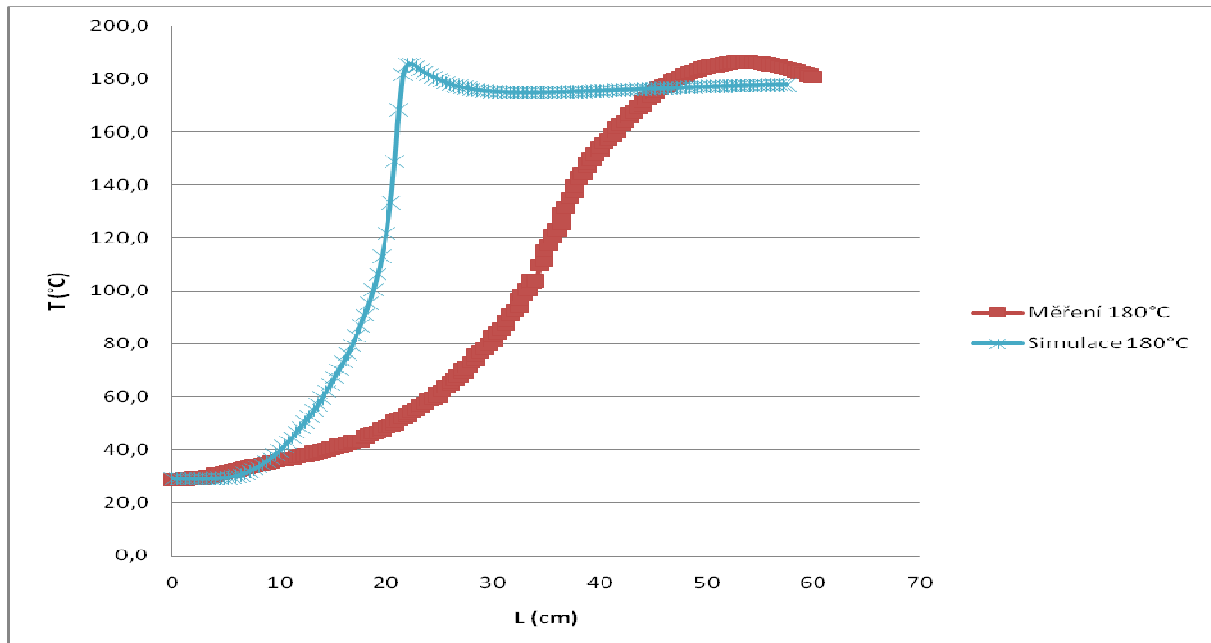
Veličina	Hodnota
$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> ) při 25 °C	2100
$c_p$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) při 25 °C	890
$\lambda_{p0}$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) při 25 °C	0,40
$k_\lambda$ (1)	0
$\Delta H_t$ (J.kg <sup>-1</sup> )	62 000
$k_{10}$ (s <sup>-1</sup> )	0
$k_{20}$ (s <sup>-1</sup> )	$2,5 \cdot 10^8$
$E_{10}$ (J.mol <sup>-1</sup> )	0
$E_{20}$ (J.mol <sup>-1</sup> )	70 000
$R$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	8,314
$m$ (1)	0,35
$n$ (1)	1,79
$\xi$ (1)	0,5
$\beta_R$ (K <sup>-1</sup> )	$9,44 \cdot 10^{-4}$
$\beta_C$ (K <sup>-1</sup> )	$5,19 \cdot 10^{-4}$
$S_\infty$ (1)	0,01
$\lambda_v$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) při 25 °C [172]	0,03

Tabulka XXII Vstupní data charakterizující zařízení- volitelná

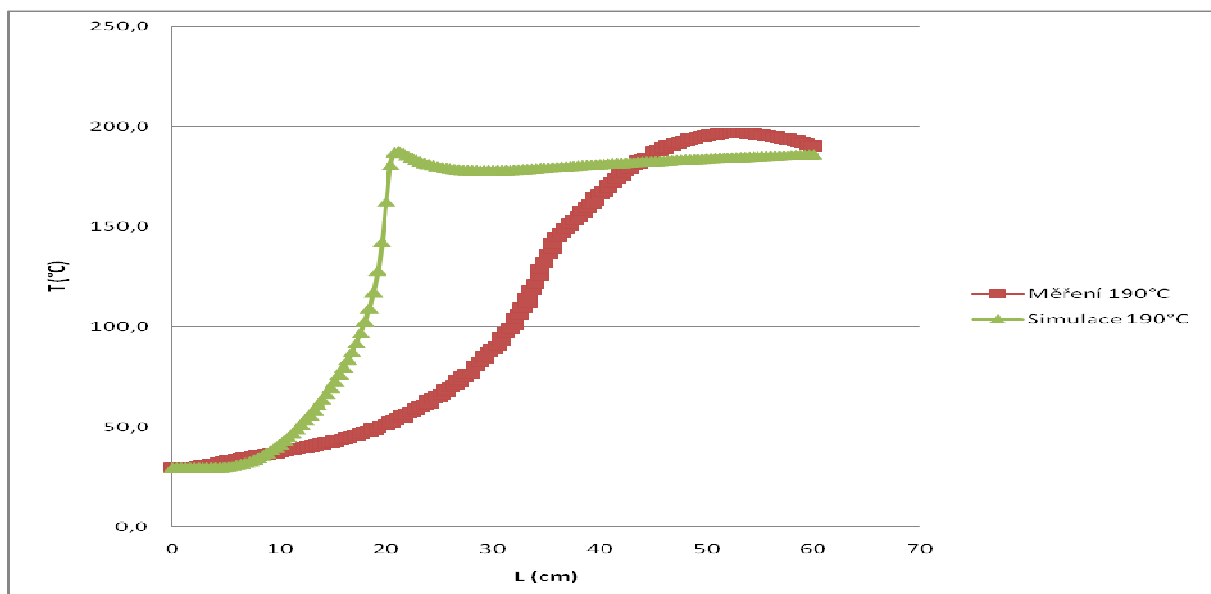
Veličina	Hodnota
$R_v$ (m)	0,005
$T_0$ (°C)	29
$T_R(t)$ (°C)	180 až 200

#### 4.9.2 Srovnání profilů teploty

V rámci simulace technologického procesu pultruze byly srovnány průběhy teplot naměřené na pultruzní lince s daty z matematické simulace při teplotách formy 180, 190 a 200°C.

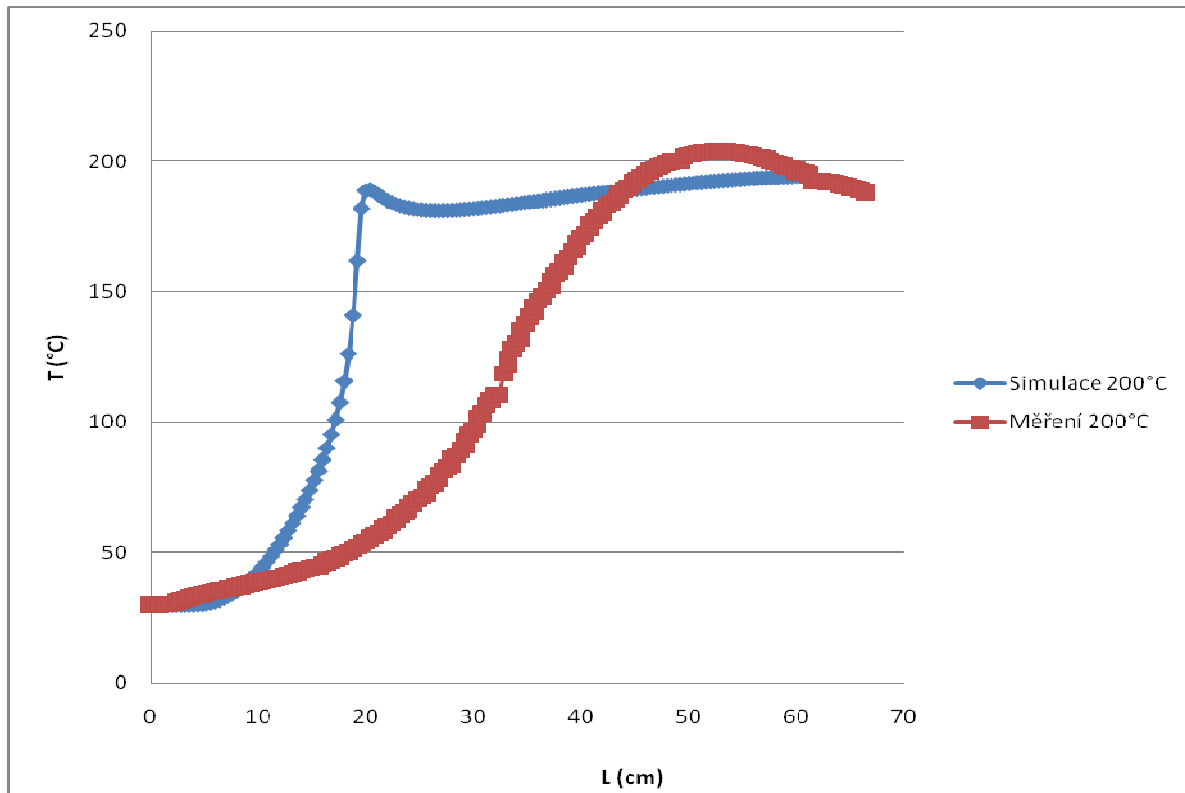


Obr. 4.46 Srovnání naměřených a simulovaných dat závislosti teploty na pozici v pultruzní formě při teplotě formy 180°C a rychlosti tažení 24,4 cm/min.



Obr. 4.47 Srovnání naměřených a simulovaných dat závislosti teploty na pozici v pultruzní formě při teplotě formy 190°C a rychlosti tažení 24,4 cm/min.

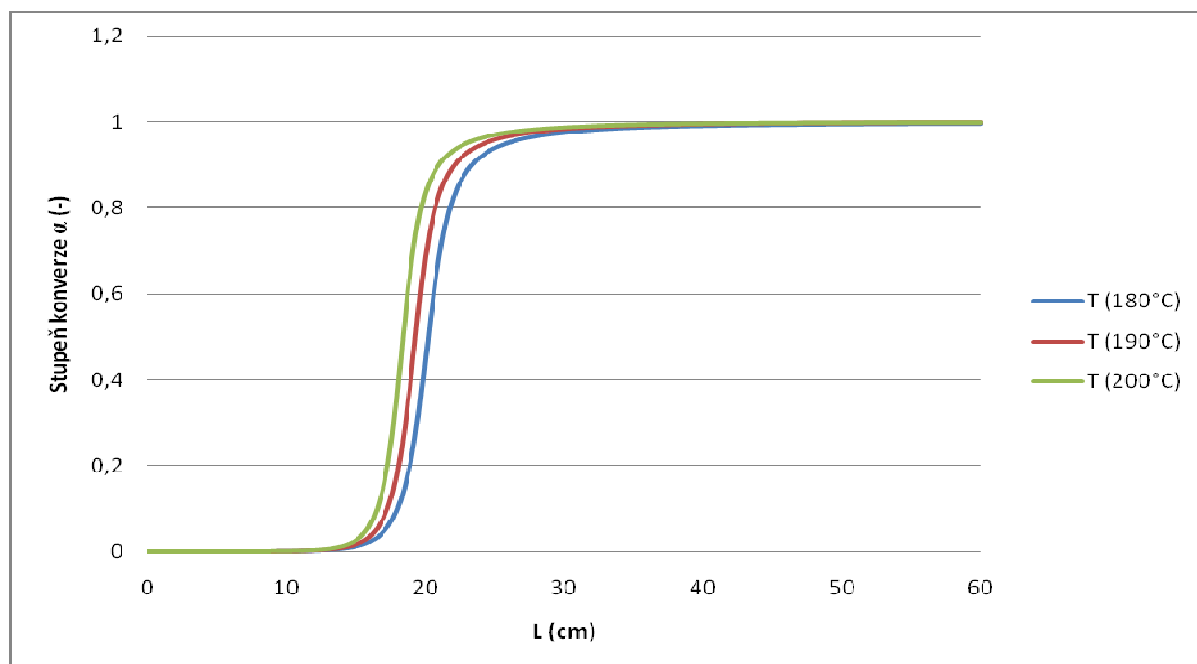




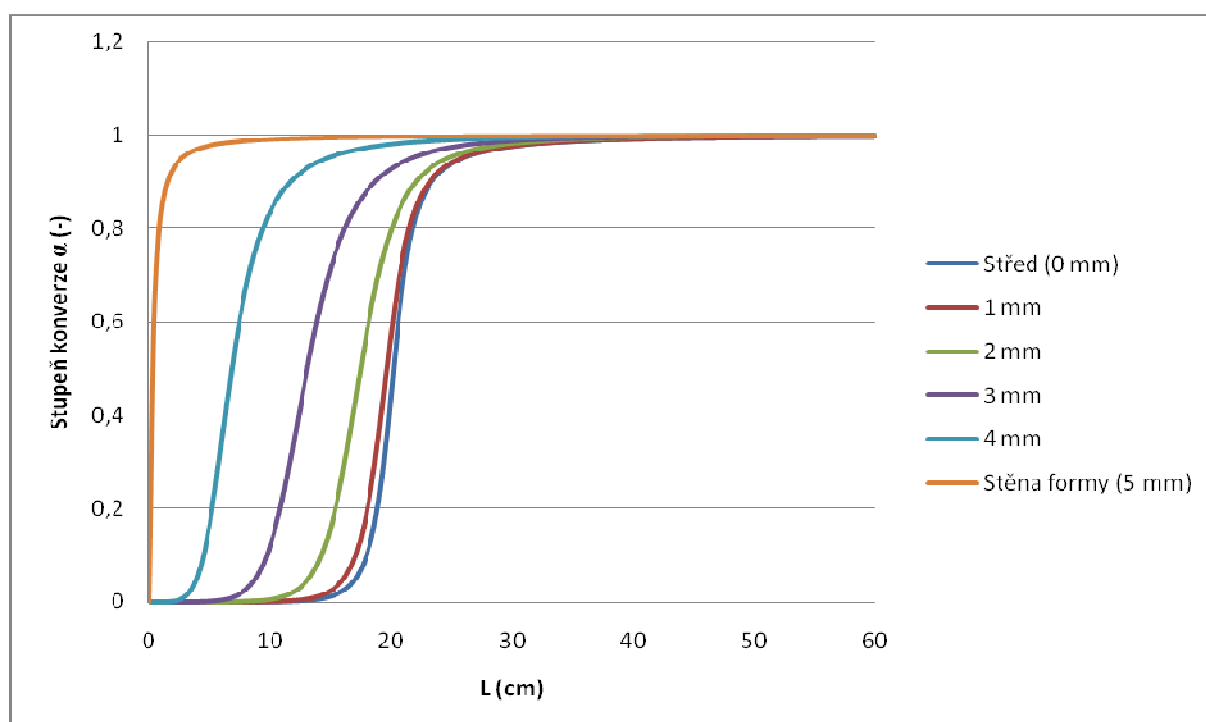
Obr. 4.48 Srovnání naměřených a simulovaných dat závislosti teploty na pozici v pultruzní formě při teplotě formy 200°C a rychlosti tažení 24,4 cm/min.

Z naměřených dat vyplývá značná rozdílnost mezi měřeními a reálnými daty průběhu teploty a tím i vypočteného stupně konverze. Důvody těchto rozdílů jsou diskutovány níže.

### 4.9.3 Srovnání průběhu stupně konverze



Obr. 4.49 Zobrazení simulovaných dat závislosti stupně konverze na čase v centru profilu při teplotě formy  $180^\circ\text{C}$ ,  $190^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$ .

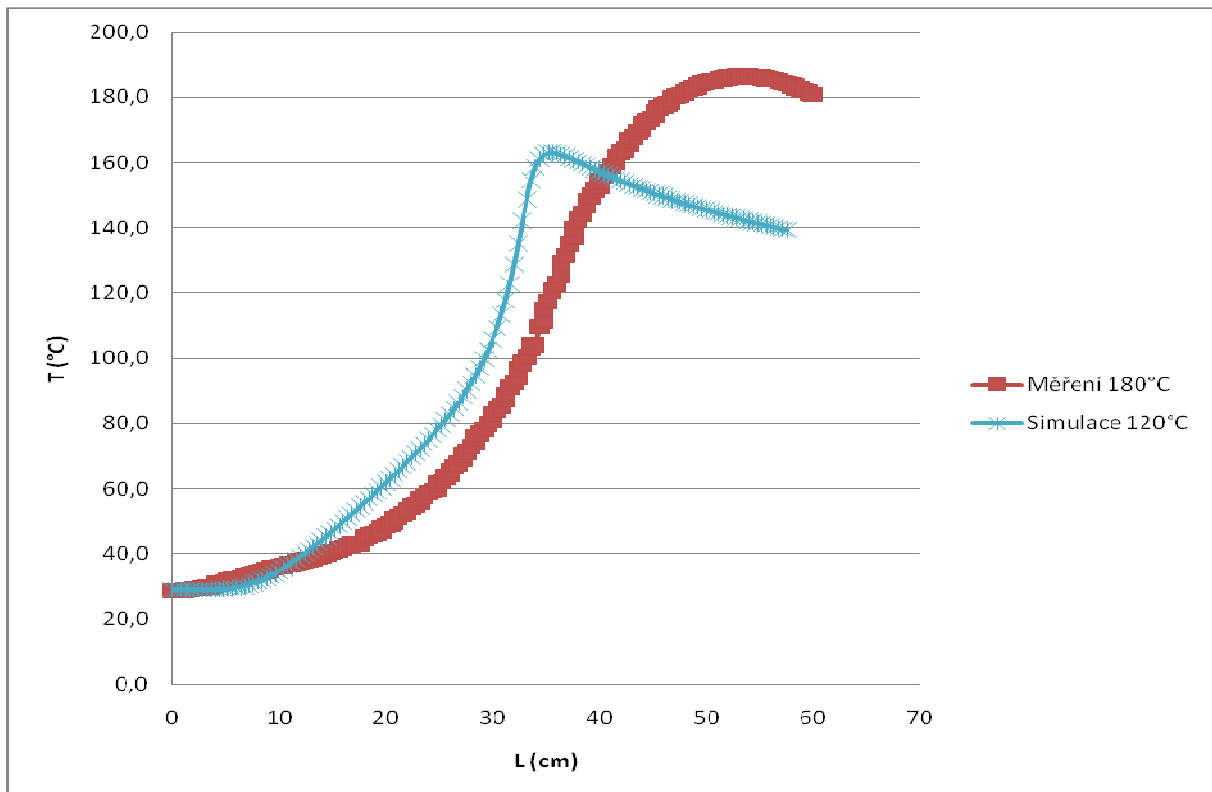


Obr. 4.50 Zobrazení simulovaných dat závislosti stupně konverze na čase v různé vzdálenosti od centra profilu při teplotě formy  $180^\circ\text{C}$ .

#### 4.9.4 Shrnutí simulace

Z výsledků simulace je patrné, že shoda naměřených a simulovaných dat je velmi nízká. Důvody mohou být tyto:

1. Teplota stěny formy není konstantní po celé délce, neboť je ohřívána či ochlazována procházejícím profilem, resp. Směsí pryskyřice a skla.
2. Teplota stěny formy nedosahuje teploty předpokládané a po celé délce rovnoměrně, neboť topení je umístěno na povrchu formy a stěna formy je tlustá min. 15 mm.



Obr. 4.51 Srovnání naměřených a simulovaných dat závislosti teploty na pozici v pultruzní formě při teplotě formy 180°C a rychlosti tažení 24,4 cm/min.

Na Obr.4.51. je uvedeno srovnání průběhu teploty během vytvrzování při teplotě formy 120°C. Z obrázku je patrné, že došlo k velmi výraznému zpomalení reakce a simulovaná data v počáteční fázi lépe odpovídají těm naměřeným. Je zřejmé, že pokud teplota formy na jejím počátku je nižší než

teplota vytvrzování, pak dochází k výraznému zpomalení reakce a simulovaná data tak mohou být v souladu s těmi naměřenými.

3. Parametry popisující kinetiku vytvrzování pryskyřice nejsou relevantní pro směs pryskyřice a skla. Je to dáno zejména přestupem tepla mezi fází sklo a pryskyřice. Tento vliv však není možno prokázat..

Z výše uvedeného vyplývá, že tento postup matematického modelování postup lze použít pro simulaci technologie pultuže. Problematické ovšem zůstává stanovení profilu teploty na stěně formy, který musí být použit jako okrajová podmínka simulace.

## 5 ZÁVĚR

Tato dizertační práce v literární rešerši shrnuje současné poznatky o modelování technologie pultruze a o měření materiálových parametrů kompozitů a jejich závislosti na stupni vytvrzení, tedy stupni konverze.

Experimentální část byla orientována na tři teoreticky i aplikačně nejdůležitější body, kterými jsou:

- stanovení vlastností pultruzních profilů, které slouží jako vstupních parametrů pro matematické modelování.
- navržení a laboratorní validace matematického modelu pro sdílení tepla v kompozitech během jejich přípravy
- získání poloprovozních parametrů vytvrzování kompozitních profilů na pultruzní lince a jejich srovnání s výstupy matematického modelu.

V rámci řešení práce se všechny tři vyjmenované body podařilo naplnit, neboť se podařilo úspěšně aplikovat matematický model na simulaci vytvrzování v průběhu laboratorního experimentu, a to na základě naměřených materiálových vlastností kompozitů a stanovení kinetických parametrů reakce síťování pro konkrétní pryskyřici. Laboratorní experimenty spočívaly ve sledování teploty pryskyřice během jejího vytvrzování v lázni o konstantní teplotě. Metoda odpovídá normě ISO 584. Srovnání experimentálních a simulovaných dat bylo provedeno pro škálu teplot lázně 80°C až 150°C. Pro všechny měřené teploty byla dosažena velmi dobrá shoda mezi měřenými a simulovanými daty.

V závěrečné části práce byla naměřena data vytvrzování pultruzního profilu přímo na výrobní lince. Vedle přímého měření teploty v centru profilu o průměru 10 mm byly také měřeny dielektrické vlastnosti připravovaného profilu. Průběhy teplot a změny dielektrických vlastností byly vyhodnoceny v závislosti na čase, resp. poloze profilu v pultruzní hlavě. Naměřené teplotní profily byly srovnány s teplotními profily získanými matematickým

modelováním. Byly zjištěny relativně velké rozdíly mezi měřenými a vypočtenými hodnotami, které se však podařilo zdůvodnit zejména problematickým stanovením okrajové podmínky simulace, konkrétně teploty na stěně pultruzní hlavy, která zřejmě není konstantní tak, jak předpokládá matematický model. Toto se obecně jeví jako největší slabina praktického využití matematického modelování technologie pultruze a platí to i pro tento matematický model. Odstraněním tohoto nedostatku by bylo zřejmě možno dosáhnout poměrně dobré shody matematického modelu a experimentálních dat. Dalším nezanedbatelným limitem, vedle přesnosti vstupních dat, je teoreticky poměrně obtížný výpočet kinetických parametrů vytvrzovací reakce, které jsou pro každou pryskyřici jedinečné. Je pak nutno provést velké množství velmi přesných měření na DSC a tyto pak zpracovat s využitím tříparametrových nelineárních regresí, což je rovněž relativně obtížné. Do budoucna se tak jeví jednodušší naměřit několik průběhů teplot v pultruzním profilu při různých teplotách a rychlostech vytvrzování a z těchto dat pak iterací nalézt žádané kinetické parametry vytvrzování. Pracnost měření by byla sice srovnatelná, ale nebylo potřeba drahého laboratorního vybavení, jako je DSC a zároveň by byla získána spolehlivá data systému pryskyřice výztuž. Tato data by pak bylo možno využívat pro simulaci vytvrzování tvarově výrazně složitějších profilů a jejich optimalizaci.

Velmi významnou se jeví využití dielektrické analýzy, kterou by zřejmě bylo možno aplikovat během měření teploty pro získání simulačních dat a také zejména jako kontrolní metodu a zřejmě i metodu řízení technologických parametrů pultruze. Z toho důvodu se předkladatel této práce bude aplikací této metody zabývat i nadále, a to v rámci projektu TAČR, kde působí jako spoluřešitel projektu TECHNOS. Tento projekt má za cíl v letech 2011 až 2014 rozpracovat a aplikovat dielektrickou analýzu do technologií výroby kompozitů jako kontrolní a případně i řídicí metodu.

## 6 RESUME

Doctoral thesis deals with the mathematic simulation of curing composites. Mathematic simulation and measurement were compared. Doctoral thesis focused on following main subject:

- measurement of composite properties and its changes during curing process including estimation of curing kinetics.
- comparison of measurement in laboratory scale with mathematic simulation and validation of the mathematic model.
- measurement of composite properties during pultrusion and comparison of measured parameters, mainly temperature profile, with mathematic simulation.

Whole main subjects were fulfilled, because resin properties and its kinetic parameters were measured and applied for mathematic simulation. Mathematic simulation was done for laboratory experiment setup at temperature range between 80 to 150°C. Simulation was compared with experiment in laboratory scale, where temperature during curing of neat resin was measured. Measured and calculated temperature profiles were very similar. Therefore mathematic model were validated.

Measurements of temperature and dielectric properties during pultrusion were done and measured data were compared with mathematic simulation. Significant differences were observed and were justified by non-constant temperature on the wall of pultrusion head. It seems to be main limit of practical use of mathematic simulation generally and particularly for this model also. Other limitation is difficult measurement and calculation of resin curing kinetic parameters. Seems to be more efficient to measure temperature profile in pultrusion line at different curing temperatures and pulling speeds and made mathematic estimation of kinetic parameters of final resin/reinforcement composition.

There seems to be advantage to use also dielectric analysis, which would be promising not only as online control process of pultrusion and even more as base for regulation of pultrusion process parameters during production. Therefore dielectric analysis is developed by means of project TECHNOS in program Alpha of Czech Technological Agency, where author of thesis is a leader of research team in company 5M. Project is solved in years from 2011 to 2014 and the goal of the project is application of dielectric analysis as a control and regulation process of composite production processes.



## 7 PŘÍNOS PRÁCE PRO VĚDU A PRAXI

Práce sdílení tepla při výrobě kompozitů má díky své komplexnosti řešení pro vědu a praxi několik zajímavých přínosů:

Prvním je detailní studie kinetiky vytvrzovací reakce polyesterové pryskyřice a iniciátorů. V této studii byly jednak srovnány průběhy vytvrzování systému UP pryskyřice při různých podmínkách vytvrzování a jednak byla určena optimální metoda určení kinetických parametrů těchto systémů. Dalším velmi zajímavým výsledkem je srovnání kinetiky reakce sledované pomocí diferenciální snímací kalorimetrie a dielektrické analýzy.

Důležitým přínosem pro praxi je naměření materiálových vlastností pryskyřic a kompozitů, jako je smrštění během vytvrzování, hustota, tepelná vodivost a teplotní roztažnost.

Pro praktické využití výsledků práce je klíčové navržení matematického modelu pro sdílení tepla při technologii pultruze se zohledněním smrštění a teplotní roztažnosti kompozitu v průběhu vytvrzování. Právě začlenění smrštění kompozitu je velmi významným obohacením modelování pultruze, neboť při smrštění dochází ke ztrátě kontaktu profilu se stěnou formy a k zásadní změně podmínek sdílení tepla mezi taženým profilem a formou. Tento matematický model měl jednak prokázat teoretické předpoklady sdílení tepla při výrobě kompozitů a jednak by měl eliminovat velmi drahou a neefektivní metodu pokusů a omylů při stanovování technologických parametrů pultruzní technologie.

Nezanedbatelným přínosem, zejména pro praxi, je série měření přímo v provozních podmínkách pultruze, kdy byly snímány teplota a ztrátový odpor v profilu během jeho výroby při různých nastavení technologických parametrů výroby.

Významná je pak konfrontace matematického modelu sdílení tepla s naměřenými daty při laboratorních experimentech a přenos tohoto modelu na

data získaná při výrobě pultruzního profilu. Z výsledků vyplynulo, že empirický model výpočtu kinetických parametrů a z něj vyplývající matematické modelování lze použít pro simulaci laboratorních experimentů s dobrou shodou. Tento přístup se jeví jako použitelný pro simulaci vytvrzování při výrobě kompozitových profilů, nicméně pro jeho použití zde zůstává dořešit problematiku stanovení profilu teploty na stěně formy. Každopádně je však tento přístup simulace technologie relativně složitý a pro odhad vytvrzování při výrobě kompozitů se jeví vhodnější využít přístup měření teploty na pultruzní formě, který je nastíněn v závěru práce.

Dílčím výstupem práce je pak užití dielektrické analýzy pro sledování stavu vytvrzování profilu. Tato metoda má velký potenciál jako zřejmě jediná zkušební metoda jakosti vyrobeného profilu použitelná přímo v průběhu jeho výroby. Pokud by se podařilo metodu validovat, např. srovnáním se stupněm konverze naměřeným pomocí DSC, pak by dielektrickou analýzu bylo možno použít jako významnou součást výstupní kontroly a nebo dokonce jako základ řízení technologických parametrů tažení pultruzních profilů.

## 8 LITERATURA

- [1] Weatherhead, R.G. FRP Technology: Fibre Reinforced Resin Systems. Applied Science Publishers Ltd, London 1980.
- [2] Chawla, K.K. Composite Materials: Science and Engineering. Springer - Verlag, New York 1998.
- [3] Starr, T.F. Pultrusion for Engineers. Woodhead Publishing Limited, Abington 2000.
- [4] Barret, G.: 3th World Pultrusion Conference 1992. Brusel, 1992.
- [5] Ma, C.C.M., Chen, C.H. Journal of Applied Polymer Science. 44, 1992, p. 819.
- [6] Lee, J.W. 12th PPS Annual Meeting. PPS, Sorreno, Italy 1996, p. 501.
- [7] Oleesky, S.S., Mohr, J.G. Handbook of Reinforced Plastics. Reinhold Publishing Corporation, New York 1964.
- [8] Harris, B. Developement in GRP Technology 1. Applied Science Publishers, London 1983.
- [9] Rubin, I.I. Handbook of Plastic Material and Technology. John Wiley & Sons, New York 1990.
- [10] Karger-Kocsic, J. Polypropylene 3: Composites. Chapman & Hall, London 1995.
- [11] Bareš, R.A. Kompozitní materiály. SNTL, Praha 1985.
- [12] Korekáč, J. Mechanické vlastnosti kompozitov vyrábanych pultruziou. Diplomová práce. Zlín: VUT FT, 1996.
- [13] Hala, M. Vliv organických peroxidů na rychlost vytvrzování polymerní matrice. Diplomová práce. Zlín: VUT FT, 1999.
- [14] Skalová, J. Vliv modifikujících přísad na rázovou houževnatost polyesterových a epoxidových pryskyřic. Diplomová práce. Zlín: VUT FT, 1999.
- [15] Rothschein, K. Plasty a kaučuk. 1988, 25, p. 172.
- [16] Pokluda, I. Plasty a kaučuk. 1988, 25, p.6.
- [17] Kirk, Othmer, Encyklopedia of Chemical Technology. Academia Press, New York 1982.
- [18] Šimoník, J. Plastko. Academia Centrum UTB Zlín, Zlín 2001, p 2.
- [19] Tomanová, S. Vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic. Diplomová práce. Zlín: VUT FT, 2000.
- [20] Zrník, J. Vliv přísad na průběh chemické reakce. Diplomová práce. Zlín: VUT FT, 1998.
- [21] Lidařík, M. a j. Epoxidové pryskyřice. Praha: SNTL, 1983.
- [22] Hancox, N.L. Fibre Composite Hybrid Materials. Appl. Sci., London 1981.
- [23] Mleziva, J et al. Polyestery jejich výroba a zpracování. Praha: SNTL, 1978.

- [24] Menzel, K., Bankowsky, H.H., Enenkel, P., Lokai, M. RadTech Europe 99. RadTech Europe, Berlin 1999, p. 165.
- [25] Schwarz, B. RadTech Europe 99. RadTech Europe, Berlin 1999, p. 347.
- [26] Howard, J.P. RadTech Europe 99. RadTech Europe, Berlin 1999, p. 13.
- [27] Läuppi, U.V. RadTech Europe 99. RadTech Europe, Berlin 1999, p. 357.
- [28] Blaha, A., Eder, M. Plastko 99. Academia Centrum FT VUT Zlín, Zlín 1999, p. 123.
- [28] Kennedy II, K.C., Kusy, R.P. Antec 95. SPE, USA 1995, p.3045.
- [29] Jančář, J.: 8. mezinárodní konference strojů a zpracování plastů. Brno, 1996, p. 79-84.
- [30] Bültjer, U. Reinforced Plastics 2002, International BALATON Conference. Conference Proceedings, Balatonfüred, Hungary 2002
- [31] Resin report. Modern Plastics International, 1998, 28, p. 74-75.
- [32] Gaspari, D.: Plastics Technology, 1997, (13), 5, p. 69.
- [33] Naitove, M. H.: Plastics Technology, 1997, (13), 5, p. 26-35.
- [34] Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N. Přenosové jevy. Praha: ACADEMIA, 1968.
- [35] Sahli, A., Granger, R., Vergnaud, J.M. Thermochim Acta. 1996, 285, 277.
- [36] Alperstein, D., Narkis, M., Siegmann, A. Polym Eng Sci. 1996, 36, p. 610.
- [37] Stömbeck, L.A. 12th PPS Annual Meeting. PPS, Sorreno, Italy 1996, p. 539.
- [38] Han, D CH., Lee, D.S Polym Eng Sci. 1986, 26, p. 393.
- [39] Blaha, A., Chalupa, P. 44 konference chemického a procesního inženýrství CHISA 1997. ČSCHI, Srní, Šumava 1997.
- [40] Heidecker, M.J., Erie, P.S. Antec 2001. Dallas 2001, p. 286.
- [41] Ding, Z., Li, S., Xu, L., Lee, L.J. PPS 2001. Montreal 2001.
- [42] Heidecker, M.J., Erie, P.S. Antec 2001. SPE, Dallas, USA 2001, p.286.
- [43] Rybníkář, F. Makromolekulární chemie I [skripta]. Zlín: VUT FT, 2000.
- [45] Dell'Erba, R. J appl polym sci. 2000, 78, p. 124.
- [46] Han, C.D. J appl polym sci. 1983, 28, p. 3155.
- [47] Auad, M. L., Aranguren, M. I., Borrajo, J. Polymer. 2000, 41, p. 3317.
- [48] Parkyn, B., Lambb, F., Clifton, B.V. Polyesters, Volume II: Unsaturated Polyesters and Polyester Plasticisers, Iliffe Books Ltd, London 1967.
- [49] Ramis, X., Salla, M. Journal of Applied Polymer Science. 1992, 45, p. 227.
- [50] Salla, J.M., Ramis, X. Polym Eng Sci. 1996, 36, p. 835.
- [51] Hatakeyama, T., Quinn, F.X. Thermal Analysis. John Wiley & Sons, New York 1994.
- [52] Martin, J.L., Cadenato, A., Salla, J.M. Thermochim Acta. 1997, 306, p. 115.
- [53] Lin, C.M., Weng, C.I., Ho, C.T. Polymer. 2000, 41, p. 3317.
- [54] de la Caba, K., Guerrero, P. Eceiza, A, Et al. Eur Polym J. 1997, 33, p. 19.
- [55] Ramis, X., Salla, J.M. J Polym Sci Pol Phys. 1997, 35, p. 371.

- [56] Shepard, D., Sunturia, T. American Laboratory. 1993
- [57] Alperstein, D., Narkis, M., Siegmann, A. J Polym Eng. 1995, 14, p. 199.
- [58] www.netzsch.com
- [59] Holzmüller, W., Altenburg, K. Fyzika polymerů. SNTL, Praha 1966.
- [61] Vondráček, P. Metody studia a charakterizace struktury polymerů [skripta]. Praha: VŠCHT, 1988.
- [62] Vilas, J.L., Laza, J.M., Garay, M.T. et al. J Polym Sci Pol Phys. 2001, 39, p. 146.
- [63] Meissner, B., Zilvar, V. Fyzika polymerů. SNTL/ALFA, Praha 1987.
- [64] Klepal, V. Přednášky z fyziky polymerů. FT VUT Zlín, Zlín 1997-8.
- [65] Řehoř, J. et al. Organická chemie. Praha: SZN, 1973.
- [66] Delahaye, N., Marais, S., Saiter, J.M. et al. J Appl Polym Sci. 1998, 67, p. 695.
- [67] Henniker, J.C: Infrared Spectrometry of Industrial Polymers. ACADEMIC PRESS, London 1967.
- [68] Crompton, T.R. Analýza plastů.SNTL, Praha 1989.
- [69] delaCaba, K., Guerrero, P., Eceiza, A. et al. Polymer. 1996, 37, p. 275.
- [70] Yousefi, A., Lafleur, P. G., Gauvin, R. Polym composite. 1997, 18, p. 157.
- [71] Vilas, J.L., Laza, J.M., Garay, M.T. et al. J Appl Polym Sci. 2001, 79, p. 447.
- [72] Utracki, L.A. Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology. Hanser Publishers, Vienna 1990.
- [73] Scheirs, J. Compositional and Failure Analysis of Polymers: A Practical Approach. John Wiley & Sons, Chichester 2000.
- [74] Pritchard, G. Plastic Aditives: An A – Z Reference. Chapman & Hall, London 1998.
- [75] Richardson, M.O.W. Polymer Engineering Composites. Applied Science Publishers Ltd, London 1977.
- [76] Brown, R. Handbook of Polymer Testing: Physical Methods. Marcel Dekker, New York 1999.
- [77] Pritchard, G. Developement in GRP Technology 3. Applied Science Publishers, London 1984.
- [78] Van Krevelen, D.W. Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and prediction from Additive Group Contribution. Elsevier Science B.V., Amsterdam 1990.
- [79] Glavchev, I., Petrova, Kr., Ivanova, M. Polymer Testing. 2002, 21, p. 177.
- [80] Stenberg, R., Slotte, S., Holmberg, J.A.: SICOMP Technical Report 97-024. Pitea, Sweden.
- [81] Neužil, L., Míka, V. Chemické inženýrství IB. VŠCHT, Praha 1992.
- [82] Kozáková, K. Tepelná vodivost kompozitů. Diplomová práce. Zlín: VUT FT, 2000.
- [83] Blaha, A., Pavlica, R. Plastko 2001. Academia Centrum FT VUT Zlín,

- Zlín 2001, p. 30.
- [84] Blaha, A., Chalupa, P. 48 konference chemického a procesního inženýrství CHISA 2001. ČSCHI, Srní, Šumava 2001.
- [85] Brzobohatý, P. Měření tepelná a teplotní vodivost kompozitů. Diplomová práce. Zlín: VUT FT, 2002.
- [86] Maxwell, J.C. Treatise on Elec. Ang Magnetism. Dover, New York 1954.
- [87] Sovadina, M. Smrštění polyesterových pryskyřic při vytvrzování. Diplomová práce. Zlín: VUT FT, 2000.
- [88] Hill, R.R., Muzumdar, S.V., Lee, L.J. *Polym Eng Sci.* 1995, 35, p. 852.
- [89] Avella, M., Martuscelli, E., Orsello, G., et al. *J Mater Sci.* 1996, 31, p. 5135.
- [90] ČSN ISO 584 (64 0345) – Plasty – Nenasycené polyesterové pryskyřice.
- [91] Pavlica, R.: Curing of polymeric matrix of composites. Dissertation. FT UTB Zlín, 2003.
- [92] Hala, M. *Vliv organických peroxidů na rychlost vytvrzování polymerní matrice. Diplomová práce.* Zlín: VUT FT, 1999.
- [93] Tomanová, S. *Vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic. Diplomová práce.* Zlín: VUT FT, 2000.
- [94] Tomanová, S. *Vytvrzování polymerní matrice kompozitů. Studentská vědecká práce.* Zlín: VUT FT, 1999.
- [95] ČSN 641312 – Polyesterové a epoxidové pryskyřice: stanovení celkového objemového smrštění (norma)
- [96] Liu, C.J., Kiasat, M.S, Nijhof, A.H.J., Et al. *Polym Eng Sci.* 1999, 39, p.18.
- [97] Li, W., Lee, L.J. *Polymer.* 2000, 41, p. 685.
- [98] Kinkelaar, M., Muzumdar, S., Lee, L.J. *J Adv Meter.* 1995, 27, p. 47.
- [99] Huang, Y.J., Liang, C.M. *Polymer.* 1996, 37, p. 401.
- [100] Tomanova, S., Pavlica, R., Blaha, A.: JUNIOR EUROMAT 2002, CD, 2. -5.
- [101] Pavlica, R, Mrkvičková,S.,Blaha,A. Juniormat 03, 4th International Conference, Conference Proceedings, s.101, 23. – 24.9. 2003, Faculty of Mechanical Engineering VUT Brno, Brno 2003.
- [102] ČSN 64 0142 - Zkoušení plastů a pryže. Stanovení součinitele teplotní vodivosti.
- [103] Gedde, U.W. *Polymer Physics.* Chapman & Hall, London 1995.
- [104] Scheirs, J. *Compositional and Failure Analysis of Polymers: A Practical Approach.* John Wiley & Sons, Chichester 2000.
- [105] Bartl, P. a kol. *Metody elektronové mikroskopie.* Československá akademie věd, Praha 1964.
- [106] Kutějová, L., Vaculík, J., Maláč, Z., Šimoník, J. *Plastko 2001.* Academia Centrum UTB ve Zlíně, Zlín 2001.
- [107] Pavlica, R., Mrkvičková,S.-Blaha, A.: Reinforced plastics 2004, International BALATON Conference, Conference Proceedings, 25. -27. May 2004, Balatonvilagos, Hungary 2004.

- [108] Blaha, A., Pavlica, R. International conference PLASTKO 2001, Conference Proceedings, p. 30, Zlin 2001.
- [109] GEBHART, B.: *Heat Conduction and Mass Difussion*. 1993, University Texas at Austin.
- [110] Blaha,A., Chalupa,P., Hanák,R., Mrkvickova,S., Pavlica,R.: 52. Konference chemického a procesního inženýrství, CHISA 2005, CD, V3.10, 17-20.10. 2005, ČSCHI, ISBN 80-86059-42-1, Srní, Šumava 2005.
- [111] Ražnjević, K. *Termodynamické tabulky*. Alfa, Bratislava 1984.

## 9 SEZNAM PUBLIKACÍ AUTORA

### 9.1 Vybrané mezinárodní konference v zahraničí:

1. PAVLICA, R., BLAHA, A., TOMANOVA, S. The Effect of Low Profile Additive and Filler on the Curing Shrinkage of an Unsaturated Polyester Resin at Various Temperatures. In: *Reinforced plastics 2002*. International BALATON Conference, Conference Proceedings, 15. -17. May 2002, Balatonfüred, Hungary 2002
2. PAVLICA, R., BLAHA, A., TOMANOVA, S. The Effect of Low Profile Additives on the Curing of an Unsaturated Polyester Resin. In: *7th European Symposium Polymer Blends*, Conference Proceedings D19, 27. -29. May 2002, Lyon - Villeurbanne, France 2002
3. PAVLICA, R., VACULÍK, J., TOMANOVA, S., BLAHA, A. The Effect of Low Profile Additive and Filler on the Morphology of an Unsaturated Polyester Resin at Various Temperature. In: JUNIOR EUROMAT 2002, CD, 2. -5. September 2002, Lausanne, Switzerland 2002
4. PAVLICA, R. Business environment and research and development in Czech Republic. In: *Conference of Composites in Czech Republic at JEC Composite Show*, CD, 31.3.2004, Paris, France 2004
5. PAVLICA, R., MRKVIČKOVÁ, S., BLAHA, A. The Effect of Low Profile Additive on Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resins. In: *Reinforced plastics 2004, International BALATON Conference*, Conference Proceedings, 25. -27. May 2004, Balatonvilagos, Hungary 2004
6. PAVLICA, R., EDER, M., SVRCKOVA, J., MRKVICKOVA, S. The Effect of LPA on Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resins. In: *8th European Symposium on Polymer Blends and Eurofillers 2005*, p.41, 9-12.5.2005, Bruges, Belgie 2005.
7. PAVLICA, R.-EDER, M.-SVRCKOVA, J.-BLAHA, A.: Fire Retardant Use in Composites and Their Influence on Mechanical Properties of Pultruded Profiles. In: *8th European Symposium on Polymer Blends and Eurofillers 2005*, p.41, 9-12.5.2005, Bruges, Belgie 2005.
8. PAVLICA, R., EDER, M. LF Technology - Key for Optimised Composite Structures. In: ÖAVK, 13-14.10.2005. Leoben, Austria 2005
9. PAVLICA, R., HRBÁČEK, J., CERVINKOVA, M., PAVLINEK, V. LF Technology-way to optimised composite structures. *Airtec 2006*, CD, Germany 2006.

### 9.2 Patenty:

5M s.r.o. *Způsob výroby vrstvených kompozitních materiálů*. Autoři: PAVLICA, R., EDER, M. Česká republika, 2959032003, 2005- -.



## 10 CV AUTORA

**Ing. Richard Pavlica, Ph.D.**

(nar. 11.11.1975 ve Vsetíně)

### **Vzdělání:**

1990 – 1994 Masarykovo gymnázium ve Vsetíně, maturita

1994 – 1999 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta technologická ve Zlíně, inženýr v oboru technologie textilu, kůže, gumy a plastických hmot.

1999 – 2003 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická ve Zlíně, interní doktorské studium v oboru Technologie makromolekulárních látek ukončené obhajobou dizertační práce na téma Vytvrzování polymerní matrice kompozitů

### **Odborná praxe:**

10 – 12 2002 studijní stáž v institutu OFI Vídeň

2003 – dosud 5M s.r.o., projektový manažer v oddělení vývoje a výzkumu

### **Odborná činnost:**

- výzkumný záměr Ministerstva školství ČR MSM 265200015, 2001–2002
- projekt MPO ČR, ev.č. FD-K/019, Nanokompozity typu polymer/jíl a jejich využití v technologii termofixace, 2002
- projekt MPO ČR, ev.č. FF-P2/144, Kompozitní materiály nové generace, 2003 – 2005
- řešitel projektu MPO ČR, ev.č. FI-IM/012, Nová technologie výroby kompozitů s optimalizovaným využitím jednotlivých složek, 2004 – 2006
- řešitel projektu MPO ČR, ev.č. FT-TA3/035, Nové velmi houževnaté epoxidové systémy pro kompozity a adheziva, 2006 – 2007
- řešitel projektu MPO ČR, ev.č. 2A-1TP1/131, Termoplastické kompozitní systémy pro LF Technologii, 2006 – 2009
- řešitel projektu MPO ČR, ev.č. FI-IM4/213, Kompozitní materiály se zvýšenou odolností vůči ohni, 2007 – 2009
- řešitel projektu MPO ČR, ev.č. FR-TI3/553, Kompozitní materiály s nízkým obsahem těkavých složek a radiální odolností pro astrofyziku a aplikace v kosmu, 2010 – dosud
- řešitel projektu TAČR, ev.č. TA01010878, Velkopřůměrové kompozitní struktury pro výkonovou laserovou aktivní a adaptivní optiku, 2010 – dosud
- řešitel projektu MPO ČR, program OPPI, Inovace, ev.č. 4.1 IN01/037, Pulturní technologie pro dopravní prostředky 2007-2009
- řešitel projektu MPO ČR, program OPPI, Inovace, ev.č. 4.1 IN01/132, Technologie výroby velmi přesných niklových sendvičových panelů pro optické plochy radioteleskopu, 2007-2009
- spoluřešitel projektu Light Foams v 7. rámcovém programu, 2009-dosud

- spoluřešitel projektu Nanocore v 7. rámcovém programu, 2011-dosud
- řešitel projektu Vývoj velmi přesných sendvičových panelů pro optiku, vlastní zdroje společnosti 5M, 2006-2009

#### **Pedagogická činnost:**

- laboratorní cvičení z Teorie technologických procesů I, II, 1999 – 2002
- semináře z předmětu Procesní inženýrství I, 2003
- vedoucí diplomových prací na FT UTB, 2002 – dosud
- přednášky na téma kompozitů na FT UTB, 2007 – dosud

#### **Další odborná činnost:**

- Externí hodnotitel projektů VaVPI od 2010
- Externí hodnotitel agentury Czechinvest, programy Potenciál, Inovace od 2009 – dosud
- člen České společnosti chemického inženýrství
- člen SAMPE – Society of Advanced Materials nad Process Engineering

#### **Publikační činnost:**

- celkový počet 61 publikačních položek, z toho 7 článkův mezinárodních časopisech a 51 příspěvků na vědeckých konferencích a symposiích, z toho 35 mezinárodních. Autor a spoluautor 24 výzkumných zpráv
- Spoluautor patentu č.295903, LF-Technologie

#### **Ocenění:**

- Inovace roku 2008 – projekt velmi přesných sendvičových panelů pro optiku
- Sříbrná medaile na Salónu Inovací 2009 v Moskvě – projekt velmi přesných sendvičových panelů pro optiku