

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Polymerní materiály a kompozity používané v technologii výroby
v cykloprůmyslu

Bakalářská práce

Pavel Zajíc

Bakalářská práce

2016

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Pavel Zajíc**
Osobní číslo: **C12015**
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**
Studijní obor: **Polymerní materiály a kompozity**
Název tématu: **Polymerní materiály a kompozity používané v technologii výroby v cykloprůmyslu**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární rešerši na oblast využití materiálů pro stavbu a výrobu cyklistických komponent s důrazem na polymerní a kompozitní materiály.
2. Na základě provedené rešerše, proveďte srovnání různých typů materiálů a kompozitů. Uveďte jejich přednosti a event. nevhodnost pro konkrétní použití.
3. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 "Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu".

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:


Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Miroslav Večeřa, CSc.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce: **23. listopadu 2015**
Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2016**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 29. února 2016

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladu, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 27. 6. 2016

Pavel Zajíc

PODĚKOVÁNÍ

Děkuju panu Ing. Miroslavu Večeřovi, CSc. za zadání tématu bakalářské práce a hlavně za skvělý přístup a pozornost, kterou mně a mé práci věnoval. Touto cestou bych chtěl také poděkovat celému Ústavu chemie a technologie makromolekulárních látek za to, že nám jako studentům vytváří nesmírně milé prostředí, ve kterém je radost studovat. Z žádné jiné katedry nebo ústavu FChT nevyzařuje tolik přátelské a pozitivní energie a proto jsem opravdu šťastný, že právě tento ústav je „ten můj domovský“. Děkuji

ANOTACE

Tato bakalářská práce pojednává o materiálech používaných v konstrukci převážně nosných konstrukčních částí jízdních kol. Vzhledem k tomu, že polymerní materiály se v cyklistice používají především v podobě kompozitů, je kritériem pro rozdělení popisu materiálů na využití jako kompozitní výztuže a matrice.

KLÍČOVÁ SLOVA

Polymer, kompozit, matrice, výztuž, vlákno, pryskyřice, cyklistika

TITLE

Polymer materials and composites used in technology of bicycle manufacturing

ANNOTATION

This bachelor thesis deals with theme of materials used in manufacturing of bicycle construction parts. Polymers are used mainly in form of composite materials so criteria for the clasification of materials are types of used reinforcement and resins.

KEYWORDS

Polymer, composite, matrix, reinforcement, fiber, resin, cycling

Obsah

1.	Úvod	9
2.	Charakteristika kompozitních materiálů	10
3.1	Charakteristika vláken využívaných v kompozitech.....	11
3.2	Typy produktů z vláken využívaných v kompozitech.....	11
3.3.1	Skleněná vlákna.....	13
3.3.2	Výroba skleněných vláken	14
3.3.3	Typy skleněných vláken	15
3.3.4	Povrchová úprava skleněných vláken	16
3.4.1	Uhlíková vlákna	16
3.4.2	Výroba uhlíkových vláken	17
3.4.3	Povrchová úprava uhlíkových vláken	18
3.5.1	Polymerní vlákna.....	19
3.5.2	Aromatické polyamidy	19
3.5.3	Polybenzimidazolová vlákna.....	21
3.5.4	Vlákna UHMWPE.....	22
4.1.	Charakteristika polymerních matric	23
4.2.1	Nenasycené polyesterové pryskyřice	24
4.2.2	Akrylamaty: hybridní pryskyřice	26
4.2.3	Vinylesterové pryskyřice.....	26
4.2.4	Epoxidové pryskyřice.....	27
4.2.5	Formaldehydové pryskyřice	30
4.2.6	Polyuretanové pryskyřice	31
4.3	Termoplastické matrice	31
4.3.1	Polypropylen	31
4.3.2	Polyamidy.....	32
4.3.3	Matrice na bázi PAEK, PPS a PEI	32
4.3.4	Prosycování výztuže termoplastem	33
5.	Technologie výroby kompozitních materiálů.....	34
5.1	Ruční kladení za mokra	34
5.2	Vysokotlaké vstřikování	35
5.3	Vakuo-injekční metoda	36

5.4	Vakuová infuze.....	36
5.5	Pultruze.....	37
5.6	Navíjení	38
5.7	Metoda zpracování prepregů	39
5.8	Lisování za tepla a tlaku	40
6.	Technologie výroby kompozitních rámců jízdních kol	41
6.1	Konstrukce rámu kola trubkami vlepenými do rámových spojek...	41
6.2	Postupy využívající spoje trubek bez rámových spojek	42
6.3	Monokoková konstrukce	42
7.	Závěr.....	44

1. Úvod

Základní princip pohybu na jízdním kole, tedy jednoduchý přenos lidské síly na kolo a tím vzniklý pohyb vpřed, který je značně rychlejší, než lidská chůze, je jednou z velikých myšlenek 19. století, která od základů změnila vnímání pohybu. Toto tvrzení se může na první pohled zdát nadsazené, ale je to opravdu jen zdání. Jízdní kolo je stroj natolik všestranný, že slouží jako celosvětově dostupný dopravní prostředek a zároveň jako sportovní pomůcka využívaná k rekreaci i k vrcholovým výkonům na fyziologické hranici možností lidského těla. Bez nadsázky je jízdní kolo nejrozšířenějším dopravním prostředkem na světě. Jen v období mezi lety 1992 a 2002 byla na světě vyrobena více než jedna miliarda kol a produkce stále stoupá.

Dalším neméně zajímavým faktem je, že konstrukce jízdních kol a jejich částí se stále mění a vylepšuje konstantně již od konce 19. století. Jedním z aspektů stálého, nikdy nekončícího, vývoje je snaha udělat jízdní kolo pevnější a lehčí. Snaha snížit hmotnost jízdního kola u mnohých cyklistů a výrobců hraničí až s obsesí, velmi často přesahující úroveň vývoje na poli aviatiky. Toto šílení po nízké váze vyvrcholilo stavbou ultralehkých kol, jejichž celková hmotnost ve stavu plně připraveného bicyklu k jízdě, včetně brzd a přesmykačů, se nachází hluboko pod 5 kilogramy. Německý cyklista Gunter Mai si v roce 2013 postavil kolo ze speciálně upravených a na zakázku vyrobených komponent, které vážilo pouhých 2 720 gramů a ujel na něm více než 20 000 km.

Honba za nejnižší hmotností jízdního kola je přímo závislá na vývoji konstrukčních materiálů. První jízdní kola byla vyrobena celá z železa a oceli. Díky nevysoké kvalitě materiálu musely být části kol dostatečně masivní, aby bylo docíleno požadované pevnosti, a tím pádem byla hmotnost kol vysoká. Dodnes stále probíhá postupné zdokonalování zušlechtění oceli, z toho plynoucí ztenčování konstrukčních trubek, jejich profilování, a z toho snižování hmotnosti. Jízdní kola s ocelovým rámem jsou dodnes etalonem spolehlivosti a jejich popularita neklesá. Dobrým příkladem je fakt, že model Master od italské firmy Colnago se vyrábí od poloviny 80. let v nepříliš změněné podobě dodnes. Porovnávat však hmotnost a pevnost ocelových kol moderních s koly více jak stoletými je samozřejmě nemyslitelné.

Současně se zdokonalováním oceli probíhaly, a stále probíhají snahy vyrábět jízdní kolo a jeho části z materiálů jiných. Jistou alternativou oceli bylo dřevo a bambus. Dodnes je možné najít výrobce takových kol. I když se vyrábí pomocí moderních technologií a špičkových lepidel, působí spíše jako exotická rarita, než jako běžná konstrukce. Další možností, dodnes hojně využívanou, je výroba ze slitin lehkých kovů, především hliníku, méně často pak hořčíku. Tato možnost nabízí dobrý poměr váhy a pevnosti při zachování příznivé ceny finálního výrobku. Dražší, dnes stále více populární možnosti jsou kola a jejich komponenty vyrobené z titanu. Možností, která má ale stále větší oblibu a její rozšíření nabralo největší rychlost, je uhlíkový kompozit. Tento materiál nabízí neomezené množství materiálových modifikací a konstrukčních postupů.

2. Charakteristika kompozitních materiálů ^[1]

Kompozitní materiál je definovaný jako materiál skládající se ze dvou či více fyzikálně a chemicky rozličných složek – fází, který má ve výsledku lepší vlastnosti, nežli obě složky. Samotnou podstatou kompozitních materiálů je takzvaný synergický jev. Znamená to, že kombinací dvou složek získáme materiál s vlastnostmi, které jsou ve výsledku lepší, nežli by byl pouhý součet vlastností oněch dvou složek. Synergický jev bývá někdy popisován matematicky jako: $1+1 \geq 3$.

Kompozitní materiál vždy sestává ze spojitě fáze a nespojitě fáze. Nespojitě fáze se nazývá plnivo či výztuž a spojitě fáze se nazývá matrice. Obvykle je výztuž mnohem pevnější a tužší nežli matrice. Plnivo kompozitu zajišťuje především pevnostní vlastnosti a obecně určuje materiálovou charakteristiku.

Matrice je fáze, která definuje tvar výrobku, fixuje výztuž, do jisté míry zajišťuje poddajnost, je spojitě. V materiálu je vždy důležité zastoupení obou složek a každá z nich musí splnit specifické požadavky.

Výplň, převážně vlákna, určuje výsledné vlastnosti kompozitu, především co do pevnosti. Obecně můžeme říct, že pevnost kompozitu stoupá s vyšším obsahem výztuže. Podmínkou však je dokonalé prosycení vláknité složky pryskyřicí a skvělá adheze matrice na povrch vláken. Z tohoto důvodu se vlákna často povrchově upravují.

Vzhledem k faktu, že výztuže mohou mít také podobu částic, vláken, destiček atd. a matrice mohou být jak organické, tak anorganické či kovové, lze v tomto ohledu považovat za kompozitní celou řadu materiálů. Od materiálů starověku, jako slámou vyztužené cihly ve starém Egyptě až po pokročilé materiály moderní doby, jako jsou keramické kompozity, či nanomolekulární materiály. V případě cyklistiky se zatím používají výhradně kompozity s polymerní maticí a vláknennou výztuží, které zažívají svůj prudký vývoj od poloviny 20. století. A těm se budu dále věnovat.

3.1 Charakteristika vláken využívaných v kompozitech

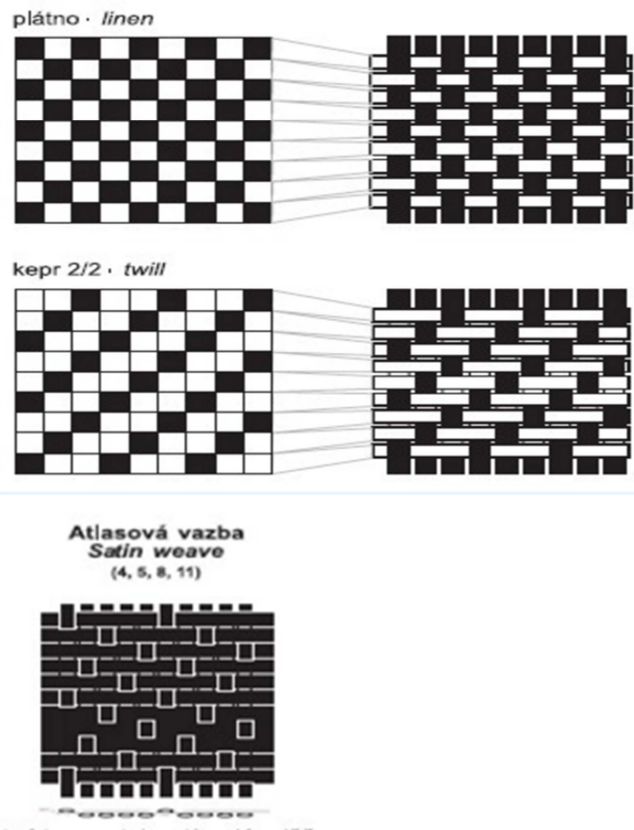
Vlákna jakožto plnivo v kompozitu jsou vždy tou fází, která převážně udává pevnost a tuhost kompozitu. Vláknové výztuže jsou využívány v rozličných podobách co do samotného materiálu vláken, ale i co do velikostí a forem. Nejčastěji jsou využívány prameny, mletá a sekaná vlákna, vlákna dlouhá a krátká, rohože s náhodným i orientovaným uspořádáním vláken, pásy, tkaniny tkané, pletené a trojrozměrně zpevněná vlákna. Průměry používaných vláken jsou dostupné různé od několika mikronů až po několik stovek mikronů, anebo naopak whiskery, které mohou mít průměr v řádu nanometrů.

Z výše uvedeného vyplývá, že je na výběr velké množství formátů vláken, které je možné vzájemně kombinovat a s bohatou škálou možností volby materiálu vláken a pryskyřice je možné vytvořit kompozit s takovými vlastnostmi, jaké jsou potřeba, a variabilita je dána obrovským množstvím kombinací.

3.2 Typy produktů z vláken využívaných v kompozitech ^[2]

Jednotlivá monovlákna jsou už při samotné výrobě sdružována do pramenů, které se dále zpracovávají na:

- Sekané prameny – (chopped fibers) prameny jsou mechanicky sekány, nejčastěji na délku 50 mm. Ty jsou využívány na lisovací a vstřikovací směsi.
- Mletá vlákna – (milled fibers) mechanickým mletím lze získat vlákna kratší než sekáním, jsou-li vlákna dostatečně křehká. Nejčastější využití je obdobné jako u sekaných vláken.
- Prameny – bez zákrutů a se zákruty
- Rovinky – (pramence, kablíky) jedná se o pramence s minimálním počtem zákrutů (max. 40 zákrutů/metr). Využívají se pro výrobu prepregů, pro navíjení a výrobu profilů tažením. Rovinky se dodávají navinuté na válcových cívkách. Pro výrobu tkanin jsou navíjeny na menší kónické cívky, nejčastěji v jemnosti okolo 3K (číslo hovoří o tom, kolik tisíc monovláken je v jednom pramenci), ale nejsou výjimkou i v jemnosti okolo 10K. Jednotkou je tex. Hodnota tex udává hmotnost v gramech na jeden kilometr délky [g/km] vlákna a říká se jí délková hustota. Častěji se uvádí hodnota dtex, tedy kolik gramů váží 10 000 metrů vlákna. Dodnes se lze setkat se starší hodnotou den (denier), která hovoří o hmotnosti produktu v gramech na 9 000 metrů délky.
- Jednoduchá příze (yarn) a lablovaná příze – zkrucováním pramenů a jejich svazků se připravuje a využívá v technických tkaninách.
- Rovingové tkaniny – (fabrics) tkají se z rovingů. Vyrábí se v různých vazbách (plátno, kepr, atlas) a gramážích. Gramáž se uvádí v gramech na čtverečný metr [g/m²]. Využívají se pro výrobu prepregů, pro kontaktní laminování, navíjení a pultruzi.



Obrázek 1: Znázornění struktury tkaní plátna, kepru a atlasové vazby

- TeXtreme – tkaniny vyráběné švédskou firmou Oxeon. Tkanina vzniká tkaním pásků monoaxiální struktury. V porovnání s běžnou tkaninou mají TeXtreme tkaniny nižší podíl otvorů, tudíž lze dosáhnout vyššího podílu výztuže. TeXtreme tkaniny lze vyrábět i hybridní, kdy kromě vláken uhlíkových jsou zastoupena i vlákna polymerní, čímž se dosahuje nižší hmotnosti až o 20 % oproti běžným tkaninám.
- Hybridní tkaniny – tkaniny kombinující různé druhy vláken se nazývají hybridní. Nejčastější kombinací jsou vlákna uhlíková a aramidová, uhlíková a skelná, diolenová a uhlíková, nebo diolenová a aramidová. Kombinací různých materiálů vláken dochází k různé kombinaci materiálových vlastností výztuže a tedy i celého kompozitu.
- Přízové tkaniny – nejsou určeny k funkci kompozitní výztuže, ale lze je využít jako izolační, filtrační a technické tkaniny.
- Rohože – (mat) jsou netkané textilie. Jsou tvořeny nahodile v jedné rovině ležícími kontinuálními nebo sekanými, 25–50 mm dlouhými vlákny. V případě sekaných vláken je nutné emulzní nebo práškové pojivo, které udržuje rohož v kompaktním tvaru. Emulzně pojené rohože se využívají do tvarově složitějších aplikací. Práškově pojené rohože jsou obecně tužší, a proto se používají na jednoduché, velkoplošné výrobky.
V případě rohoží z kontinuálních vláken (Unifilo) není pojiva potřeba, protože vlákna jsou vzájemně propletena. Případně, je-li důležitá tvarová stabilita rohože, využívá se emulzního pojiva nebo prošívání. Důležitou

hodnotou udávající vlastnosti rohože je gramáž, která se pohybuje nejčastěji mezi 225 a 900 g/m².

- Prepregy – tkaniny, rohože nebo rovingy, které jsou již prosyceny polovytvrzenou pryskyřicí reaktoplastické nebo termoplastické matrice. Podobu prepregu mohou mít i svazky vláken.
 - Jednosměrný prepreg – (unidirectional prepreg, UD prepreg) je vyroben z rovingů. Určený převážně pro pultruzi, kladení, nebo navíjení a má průměrně tloušťku 0,1-0,15 mm
 - Vícevrstvé prepregy – jsou pod různými úhly vůči sobě pootočené vrstvy jednosměrných výztuží a následně spojeny prošíáním polyesterovou nití.
 - Kombinované prepregy – materiál tvořený tkaninovou výztuží a rohoží. Rohož bývá na straně výrobku, kde je výrobek vystaven většímu koroznímu prostředí (vyšší podíl pryskyřice) a tkaninová výztuž se směřuje na stranu výrobku, která je vystavena většímu mechanickému namáhání.
 - Prepreg s prostorově vázanou výztuží – vlákna jsou pletena nebo tkána.

Všechny typy těchto vlákenných struktur, s výjimkou přízových tkanin, se využívají při výrobě cyklistických komponent včetně rámu kol.

Zvláštním typem výztuže jsou takzvané voštiny (honeycomb). Jedná se o pláty s buňkami hexagonálního tvaru připomínající včelí plástve. Tento materiál se využívá v sendvičových konstrukcích. Voštiny jsou z různých materiálů. Využívají se hliníkové voštiny, které jsou především levné, voštiny ze skelných vláken (rohože), voštiny z neuspořádaného polyamidu (Nomex[®] a Kevlar[®]) a vyrábí se dokonce i voštiny z uhlíkových vláken nebo křemenných vláken. V sendvičovém uhlíkovém kompozitu využívá například výrobce ZIPP jako jádro sendviče právě nomexové voštiny pro výrobu diskového kola ZIPP 900.

3.3.1 Skleněná vlákna ^[4,5]

Co se vlákenných kompozitů s polymerní maticí týče, jsou skleněná vlákna nejstarší a doposud světově nejpoužívanější výztuží. Takový kompozit nazýváme sklolaminát. Dnes využití sklolaminátu v cyklistice není tolik běžné, zvláště protože skelná vlákna vykazují křehkost, která v cyklistice není žádoucí. Používají se tedy například v některých hybridních tkaninách, nebo jako jedna z vrstev sendvičového kompozitu. Často se také používá jako izolační vrstva v kompozitu s uhlíkovým vláknem na lepené ploše ke kovovým dílům, aby uhlík s kovem nevytvářel elektrochemický článek.

Na konci padesátých let minulého století napadlo konstruktéra Benjamina Bowdena, inspirovaného závody v dobývání vesmíru, využít tento velmi lehký „kosmický“ materiál pro výrobu rámu jízdního kola a v roce 1959 vyrobil malou sérii kola Bowden Spacelander. Jeho přístup byl natolik vizionářský, že podobný koncept

kompozitního konstrukce rámu jízdního kola začali současní výrobci objevovat až na přelomu tisíciletí.



Obrázek 2: Jízdní kolo Bowden Spaceland z roku 1959 se samonosným rámem ze sklolaminátového kompozitu (www.nostalgic.net)

3.3.2 Výroba skleněných vláken ^[2,3]

Skleněná vlákna se vyrábějí tažením taveniny oxidů Si s příměsí oxidů různých kovů jako jsou Al, Ca, Mg, Pb a B a velmi malým podílem oxidů alkalických kovů Na a K. Tato směs se nazývá také sklářský kmen. Přesné složení sklářského kmene se liší podle typu skla. Nejčastěji se jedná o E sklo, tzv. bezalkalické sklo II. hydro-lytické třídy. Z taveniny o teplotě přibližně 1400°C se platino-rhodiumy (resp. platino-iridiumy) tryskami o průměru 1-2 mm ve zvláknovací hraně přímo vytahují tzv. elementární vlákna. Rychlostí odtahu vznikajícího vlákna se reguluje jeho tloušťka. Výsledný průměr vlákna je tedy určen rozdílem mezi rychlostí vytékání taveniny a rychlostí odtahování vlákna. Průměr vláken se pohybuje v rozmezí 5–25 μ (mikromilimetru). Přímou za pecí se ještě za horka na vlákna nanáší tzv. přímá apretace, která obsahuje lubrikační složku, která zajišťuje její snazší následné textilní zpracování a chrání vlákna před poškozením. Je zde zastoupena i apretační složka, která zajišťuje lepší adhezi mezi vláknem a matricí. Vzniklá vlákna se po povrchové úpravě sdružují do pramenců a navíjejí na kokony. Z nich se vlákna dále zpracovávají do sdružených pramenců, kterým se říká roving, nebo na příze se zákrutem. Rovinky se využívají pro další technologie stříkání, tažení, navíjení nebo na výrobu pramencových tkanin a vícesměrných výztuží, nebo se sekají na délku 50

mm a vyrábí se z nich plošné rohože, nebo na délku 2–6 mm. Takto krátká vlákna se používají pro výrobu premixů nebo vyztužování termoplastů. Příze se zákrutem se využívají pro výrobu tenkých tkanin a speciálních hustých tkanin pro elektroizolační účely.

3.3.3 Typy skleněných vláken

- A sklo – běžné lahvové sklo, určené pro architekturu, nepoužívá se na vlákna.
- C sklo – vlákna z této skloviny mají vyšší obsah alkálií, nižší teplotu měknutí, jejich vlastnosti rychle klesají s rostoucí teplotou a nejsou tak pevná. Díky vyššímu obsahu alkálií vykazují dobrou odolnost vůči kyselinám. Ve vodě se ale alkálie rychle vyluhují.
- D sklo – dielektrická vlákna, která vykazují nižší hodnoty relativní permitivity a ztrátového činitele. Jsou proto vhodná na elektrická zařízení.
- E sklo – sklo s eutektickým složením pro nejnižší teplotu tavení, je nejlevnější a přitom vykazující dobré mechanické a elektrické vlastnosti. Sklo tzv. bezalkalické vápenato-hlinito-křemičité, zvané též Eutal. Má dobrou odolnost proti hydrolyze a chemicky odolnější E skla jsou bez B_2O_3 .
- E-CR sklo – sklo bez oxidu boru, tedy více korozi-vzdorné. Má vyšší hustotu, vyšší modul pružnosti, vyšší teplotu zvláknování, měknutí, větší odolnost v kyselém prostředí a horší relativní permitivitu nežli běžné E sklo.
- AR sklo – vlákna z této skloviny jsou vhodná pro alkalické prostředí. Používají se proto ve spojení například s cementovým pojivem.
- S sklo – obsahuje větší podíl oxidu křemíku a hliníku. Tato sklovina má vyšší teplotu tavení, což zvyšuje mimo jiné i jejich cenu. Mají vyšší modul pružnosti v tahu nežli standardní E sklo, proto se často využívají s epoxidovou pryskyřicí pro výrobu kompozitních dílů.
- S-2 sklo – vlákna vyráběná společností AGY pod názvy ZenTron a VeTron. Taková vlákna vykazují větší pevnost, nežli vlákna z S skla.
- S-3 UHM sklo – vlákna vyráběná také společností AGY, vykazující opravdu vysoký modul pružnosti v tahu. Tato vlákna jsou použitelná i pro medicínské aplikace, jako PBH vlákna používaná pro implantáty s termoplasty PEEK, PEI a PPS.
- L sklo – sklo s obsahem olova. Skleněná vlákna z L skla se využívají pro aplikace v lékařství a vědeckých přístrojích, protože vykazují vysokou nepropustnost rentgenového záření.

- NDT sklo – dnes známé pod obchodním jménem Gorilla Glass 3 NDT (vyrábí spol. Corning). Je to skleněný materiál s vysokou odolností proti oděru a poškrábání, takže své uplatnění našel při výrobě dotykových obrazovek či odolných automobilových skel. Připravuje se chemickou temperací, čímž vzniká tlakové povrchové pnutí, které způsobuje onu odolnost. Pro vlákna se však nepoužívá.
- H sklo – dutá vlákna vyrobená z tohoto typu skla vykazují nižší hustotu nežli vlákna plná a mají proto vysokou měrnou pevnost (v N/tex). Mají výborné tepelně a akusticky izolační vlastnosti při velmi nízké hmotnosti, proto nacházejí využití například v aviatice. Prodávají se pod obchodním názvem Airtex.
- L sklo – produkt společnosti AGY s tajným složením. Tento materiál má velice malou relativní permitivitu a ztrátový činitel, proto se využívá pro vysokofrekvenční elektrické obvody.
- Křemenná vlákna – vlákna se skvělou propustností UV záření a nulovou adsorpcí vlhkosti. Především mají ale velmi malý součinitel teplotní roztažnosti a nízkou relativní permitivitu jako vlákna aramidová, oproti kterým však mají o dva řády nižší ztrátový součinitel při vysokých frekvencích elektrického proudu. Zajímavou vlastností křemenného skla je, že měkne již při 1300 °C, ale nestává se plně kapalným při vyšších teplotách. Vlákna se vyrábí rozemletím čistého krystalického křemene a jeho roztavením teplotou 1600–1725 °C. Vyrábí je například společnost Sain-Gobain pod názvem Quartzel.

3.3.4 Povrchová úprava skleněných vláken ^[7]

Vzhledem k tomu, že vlákna se při manipulaci a dalším zpracovávání vzájemně různě odírají, docházelo by k abrazi a proto je potřeba povrch vláken dostatečně ochránit. To se provádí nanášením lubrikační látky. Jako lubrikanty se používají oleje, vosky, škroby, želatina nebo PVA. Před samotným použitím vláken do kompozitu je potřeba lubrikant odstranit, aby se zajistila dostatečná soudržnost vláken s matricí.

Vlákna se povrchově upravují, krom lubrikantů, také vazebnými prostředky, které mají dobrou afinitu ke skleněným vláknům, tak i k pryskyřici. Jako vazebné prostředky se nejčastěji používají organokovové sloučeniny, především pak chromkomplexy nebo organosilany.

3.4.1 Uhlíková vlákna ^[2]

Uhlíková vlákna jsou jako výztuž kompozitu v současné době v cyklistice bez debat nejrozšířenější. Mají nejširší spektrum mechanických vlastností při malé hustotě, která je asi 1,8–2 g/cm³.

V uhlíkových vláknech se využívá výborných vlastností, které mají rovinné aromatické struktury atomů uhlíku díky pevným kovalentním vazbám, kterými jsou atomy vázány mezi sebou. Ve vláknech jsou tyto bazální roviny většinou orientovány rovnoběžně s podélnou osou vlákna a jsou nahodile umístěny v tzv. turbostratickém uspořádání. Vzdálenost mezi jednotlivými aromatickými rovinami je pak 0,34 až 0,345 nm.

Uhlíková vlákna mají několik zvláštních vlastností. Jednou z nich je, že prodloužení při přetržení je menší nežli u skleněných vláken a proto minimální poloměr ohýbání je větší nežli u vláken ze skla. Modul pružnosti ve směru kolmém na osu vlákna dosahuje přibližně 3% hodnoty, kterou mají vlákna ve směru své příčné osy. Zajímavým faktem je i malý měrný elektrický odpor ve směru osy vlákna, který je jen $1,9 \cdot 10^6 \Omega/m$ u nejužších vláken.

3.4.2 Výroba uhlíkových vláken

Nejčastěji se uhlíková vlákna vyrábí z prekurzoru v podobě vláken polyakrylonitrilu (PAN). Materiál PAN, který se využívá k výrobě vláken je ve skutečnosti kopolymerem. K monomeru akrylonitrilu se přidává monomer methylnakrylátové kyseliny (MA), někdy místo MA se používá monomer methylmetakrylátu (MMA), kyselina methylnsuccinová a jako iniciátor se používá 2,2 azo-bis-isobutyronitril. Kyseliny zde pracují jako kopolymerační katalyzátory. Velmi důležité je, aby ve výsledném vláknu byl zastoupen převážně z izotaktického PAN, jehož materiálové vlastnosti jsou lepší nežli syndiotaktického, nebo dokonce ataktického PAN.

U uhlíkových vláken vyrobených z PAN jsou vždy ve směru osy vlákna acikulární mikrokrystaly turbostatického uhlíku tvořeny několika paralelními aromatickými rovinami. V příčném řezu takového vlákna pásy nedosahují větších rozměrů a jsou různě stočeny. V podélném řezu jsou jednotlivé mikrokrystaly vůči sobě orientovány pod malým úhlem. Vlákno také obsahuje mikroskopické póry orientované ve směru osy vlákna a submikroskopické dutiny mezi jednotlivými krystaly, které jsou dány právě malými úhly odklonu jednotlivých aromatických rovin. Tyto submikroskopické dutiny mají rozměr nejčastěji 3 nm v příčném řezu a to způsobuje jisté omezení dosažení maximálního modulu pružnosti. Z toho plyne, že vysokou pevnost vlákna zaručuje obsah jemných mikrokryсталů s minimálním počtem defektů a dutin.

Samotná výroba vláken z PAN se dá rozdělit do těchto kroků:

- **Stabilizace** – PAN vlákna se stabilizují za teploty 200–300 °C za působení tahového napětí v oxidačním prostředí (na vzduchu). Dochází k vytvoření paralelních žebříčkovitých makromolekul a k vzájemnému zesílení makromolekul přes kyslíkové můstky. Během tohoto děje vlákna ztmavnou a stávají se dále netavitelnými.
- **Karbonizace** – dochází k odstranění vodíku a snížení obsahu dusíku a kyslíku tak, aby 80–95 % hmoty tvořil uhlík. K tomuto procesu dochází

v inertním prostředí vysoce čistého dusíku za teploty od 1 000 do 1 800 °C. Vlákna v této fázi dosahují maximální pevnosti v tahu.

- **Grafitizace** – dochází k dalšímu zvýšení obsahu uhlíku a vznikají dokonalejší mikrokristaly, což vede ke zvýšení tuhosti vlákna. Tato část se provádí v inertní argonové atmosféře při teplotách do 3 000 °C. Při výrobě UHM (Ultra High Moduls) vláken dochází během grafitizace ještě k dloužení vláken, kdy se zmenšuje úhel odklonu mikrokristalů od osy vlákna.

U vláken z PAN ovšem vede zvyšování tuhosti vláken ke snížení pevnosti, protože tuhost se zvyšuje pomocí zvětšování mikrokristalů, což vede ke zvětšování mikroskopických a submikroskopických defektů.

Pro výrobu nejtužších uhlíkových vláken se používá smol. Původem těchto smol bývají nejčastěji zbytky po destilaci ropných smol nebo smoly z černého uhlí. Pro výrobu vysoce pevných a tuhých vláken se hodí jen mesofázové smoly, ve kterých jsou aromatické roviny různých molekulových hmotností paralelně uspořádány, takže i v tekutých smolách jsou krystaly.

Samotná výroba vláken je dosti podobná výrobě vláken z PAN, s rozdílem prekurzoru. Tady nejprve dochází ke zvlákňování z taveniny smol, dloužení a následně oxidační stabilizaci (při 250–400 °C na vzduchu). Následná grafitizace a karbonizace probíhá téměř stejně jako u výroby z PAN.

Po zahřátí na potřebnou teplotu se během zvlákňování aromatické roviny orientují podél osy vlákna a v ideálním případě se ještě při grafitizaci dlouží. Mikrostruktura smolných vláken se na rozdíl od vláken z PAN vyznačuje početnějším zastoupením aromatických rovin, které vytvářejí rozměrnější deskovité krystaly turbostratického uhlíku. Vlákno neobsahuje téměř žádné submikroskopické dutiny vytvořené odklonem úhlů rovin mikrokristalů, protože krystaly jsou orientovány téměř s osou vlákna. Krom deskovitých krystalů jsou ve vláknech ještě obsaženy polyedrické mikroskopické póry, turbostratické mikrokristaly a polykristalický grafit.

Uhlíková vlákna mají nicméně stále o něco nižší pevnost nežli vlákna vyráběná z PAN, mají však téměř vždy znatelně vyšší tuhost. V současné době se zvyšování pevnosti dosahuje i výrobou vláken nekruhového tvaru v příčném průřezu.

3.4.3 Povrchová úprava uhlíkových vláken

Stejně jako vlákna skleněná, je potřeba upravovat i vlákna uhlíková. Cílem takových úprav je odstranění látek z povrchu vlákna bránících adhezi matrice a zvýšení reaktivity povrchu vůči matrici, zamezení další adsorpce plynů na povrch vláken a v neposlední řadě je třeba chránit vlákna před abrazí.

U vláken vyrobených z PAN je nejčastěji potřeba zvýšit aktivitu povrchu a zároveň vlákna zdrsnit. Nejčastěji se tak děje mokrou cestou, kdy se nechávají na povrch působit oxidační látky, jako jsou HNO₃, kyselina chromová nebo chloran sodný, anebo cestou elektrochemickou, kdy dochází k anodické oxidaci v elektrolytu. Takto

se nanáší například oligomery na bázi epoxidů nebo polyimidy rozpuštěné v organických rozpouštědlech. U některých vláken jde použít i plně suchý princip termické oxidace. Moderní možností je ale kontinuální princip studeným vysokofrekvenčním plazmatem. Různých účinků se pak dosahuje použitím různého plynného prostředí. Při použití kyslíku se dá povrch vlákna leptat a zdrsňovat, během čehož ale často klesá pevnost. Vlákná tak lze také očistit, což má za následek zlepšení smáčivosti pryskyřic. Při použití čpavku dochází k implantaci funkčních skupin na očištěný povrch. To se osvědčilo pro epoxydové pryskyřice, kdy se zvětší téměř dvojnásobně smyková pevnost na rozhraní vlákno – matrice. Při přidávání vhodného monomeru do proudu plynu může cíleně docházet k polymeraci na povrchu vláken. Tato se vytváří například polypropylenový povlak na povrchu vláken, což vede ke zvětšení tahové pevnosti.

Kompozity z vláken, která byla takto upravena, vykazují vysokou smykovou pevnost nejen na rozhraní matrice – vlákno, ale také na mezilaminární úrovni. Při použití lubrikantů jako je PVA nebo silikonový olej se může naprosto zamezit spoji mezi vláknem a matricí, což se může projevit i pozitivně v podobě schopnosti kompozitu pohltit energii, například v podobě nárazů či úderů. Je to způsobeno tím, že se vlákna při lomu lehce vytahují z matrice bez šíření lomové trhliny.

Je možné docílit dobré houževnatosti při zachování dobré soudržnosti vláken s matricí použitím přínavého povlaku z kaučuku, což způsobuje větší tření při vytahování. Všechny nevratné procesy v mezifázovém rozhraní vlákno – matrice jsou však pro vysokou únavovou odolnost a statickou pevnost naprosto nepřijatelné.

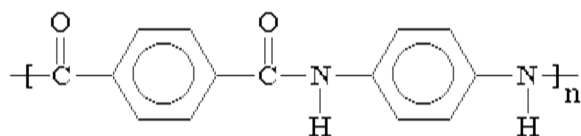
3.5.1 Polymerní vlákna

Polymerní vlákna se vyznačují především malou hustotou a velkou pevností v tahu, proto mají velkou měrnou pevnost. Běžná polymerní vlákna, jako jsou PET, PA6, PA66 či PAN mají pevnost a především modul pružnosti v tahu velice nízký, v porovnání se skleněnými či dokonce uhlíkovými vlákny. Zvýšení pevnosti lze dosáhnout dlužením přímo z taveniny, ale stále se nejedná o hodnoty tak vysoké, aby se taková vlákna hodila jako pevnostní výztuž kompozitu. Teoreticky lze dosáhnout modulu pružnosti v tahu řádově v 10^2 GPa například u PE vláken díky kovalentní vazbě mezi atomy uhlíku v řetězci makromolekuly, za předpokladu, že by řetězce měly dostatečnou délku a byly dokonale paralelní s osou vlákna. Taková vysokomodulová PE vlákna se proto musí vyrábět jiným způsobem, a to buď z roztoků polymerů, nebo metodou LCP (Liquid Crystal Polymer). Vysoké pevnosti se ovšem dosahuje především zvlákněním takových polymerů, které mají ve svém hlavním řetězci aromatickou skupinu či jiný chemicky pevný článek.

3.5.2 Aromatické polyamidy ^[9,10]

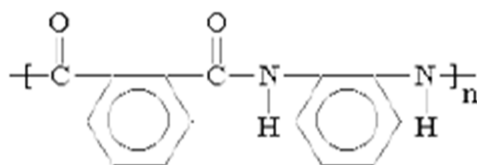
Nazývají se také aramidy. Nejrozšířenějším zástupcem těchto vláken je Kevlar nebo Nomex. Je to materiál, který byl vyvinut už v roce 1965 americkou firmou DuPont. Za jejich objevem stojí vědkyně Stephanie Kwolek. Kevlar či Nomex je tedy definován jako vlákno vyrobené z polyamidu s dlouhým uhlovodíkovým řetězcem,

jehož alespoň 85% peptidických vazeb spojuje dvě aromatická jádra. V Kevlaru tedy poly-para-fenyltereftalamidu (PPTA) jsou amidové skupiny odděleny para-fenylenovými skupinami.



Obrázek 3: vzorec Kevlaru

V případě Nomexu obsahuje molekula meta-fenylenové skupiny.



Obrázek 4: vzorec Nomexu

Krom toho, že řetězec obsahuje aromatické skupiny a peptidické vazby, což materiálu zaručuje vysokou pevnost a tepelnou odolnost, se vytváří také velké množství meziřetězcových vazeb, což materiál ještě zpevňuje. Kevlar získává svou pevnost částečně i z vodíkových vazeb mezi karbonylovými skupinami a protony na sousedních polymerových řetězcích a částečně také z pi vazby mezi nahromaděnými vlákny. Tyto vazby mají větší vliv na Kevlar než Van der Waalsovy síly a délka řetězce, která jinak běžně ovlivňuje vlastnosti ostatních syntetických polymerů. Struktura kevlaru se tedy skládá z pevných makromolekul, které projevují tendence se ukládat do planární listové struktury.

Hlavními výhodami tedy jsou především malá hustota (1 440 kg/m³), velká odolnost vůči abrazi a schopnost se plasticky deformovat při působení síly ve směru kolmém na osu vlákna. Jednou z nevýhod je vysoká cena v porovnání například se skleněnými vlákny.

Vlákna Nomex se častěji používají v aplikacích tvořících ochranu proti ohni nežli jako výplň kompozitu. Například ochranný kabát požárníků je ušit z tkaniny z nomexových vláken, Nomex XF se zase používá jako ohnivzdorná bariéra v dopravních letadlech. Vlákna mají totiž teplotu tání krystalických struktur okolo 600 °C, což je však teplota vyšší nežli je teplota, při které začíná docházet k destrukci vlákna.

PPTA se zvláknuje z rozpuštěného polymeru v koncentrované kyselině sírové. Ve 20 % roztoku vytváří tuhé tyčinkové makromolekuly paralelní útvary kapalných krystalů, a proto se nechává roztok protékat kapilárami, ve kterých se tyčinkovité útvary uspořádávají do delších struktur v paralelním směru osy budoucího vlákna.

Roztok se skrz kapiláry vytlačí do ledové vodní lázně, ve které se vymyje kyselina a po neutralizaci a vysušení následuje dloužení za tepla.

Ve výsledku vlákna mají až 95 % stupeň krystalinity, což je způsobeno silnými mezimolekulárními silami vodíkových můstků. Na druhou stranu díky polárním skupinám N-H a C=O aramidová vlákna snadno navlhají, což ovšem snižuje jejich mechanické kvality. Co naopak aramidová vlákna značně poškozují je působení ultrafialového světelného záření.

Aramidová vlákna vynikají výbornou odolností proti abrazi, a proto není třeba je proti tomu dodatečně povrchově upravovat. Naopak je třeba vlákna upravit pro zvýšení mezifázové adheze. To se provádí buď chemicky, použitím vazebných prostředků, nebo povrchovou úpravou plazmatem.

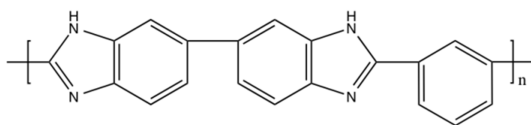
Hydrolýzou v některých kyselinách nebo zásadách se na povrchu vlákna vytváří aminové skupiny, které mohou výtečně vázat vlákna k matrici, což má ale i stinné stránky v podobě možného vysokého poškození povrchu vlákna. Proto se může spíš využít postup bromace povrchu s následnou amonolýzou nebo nitrace povrchu s následnou redukcí. Vytváří se pak aminové skupiny na povrchu vlákna. Je tedy možné i použití vysokofrekvenčního studeného plazmatu. Používá se i smáčení vláken epoxidovými oligomery, které zajistí lepší smáčivost epoxidovou pryskyřicí. Jednou z možností je zatkání malého podílu skleněného vlákna do aramidové tkaniny nebo většího podílu do skleněno-aramidové hybridní tkaniny, kde je osnova z aramidových vláken a zbytek ze skleněných, což zajišťuje snazší prosycování tkanin polymerní pryskyřicí.

V konstrukci rámu jízdních kol a různých jejich částí a komponentů se využívají hojně. Především v kombinaci s uhlíkovými vlákny buď ve formě hybridních tkanin, nebo jako celé vrstvy v kompozitech sendvičového typu na použití třeba v rámových trubkách, nebo diskových a loukoťových kolech. Nejčastěji se ale používají jako lokální výztuž velmi namáhaných míst, jako jsou místa, kde jsou šroubové spoje, nebo brzdné plochy na ráfcích atd. Původně byla aramidová vlákna vyvíjena jako náhrada kovových drátů jakožto výztuže v pneumatikách. Cyklistické pláště využívající jako kostru výhradně kevlarová vlákna jsou dnes naprosto běžnou částí sortimentu většiny lepších výrobců pneumatik. Velikou výhodou pak není jen výrazná úspora hmotnosti, oproti variantě vyztužené dráty, ale také fakt, že se dá plášť uchovávat různě složený, aniž by hrozilo jeho poškození.

3.5.3 Polybenzimidazolová vlákna^[11]

Již od roku 1982 jsou komerčně dostupná vlákna z polymeru polybenzimidazolu (PBI). Tato vlákna mají výbornou tepelnou odolnost a jejich výskyt byl běžný ve vývoji tribologických kompozitů. Používají se do směsi různých vláken (aramidy, uhlík a PBI) do kompozitů, které se ve výsledku vykazují vysokou tepelnou odolností a nízkou mírou opotřebení. Takové směsi nahrazují aplikace, kde bylo možno použít pouze azbest.

Ve výrobě jízdnic se objevují relativně vzácně pro použití ve směsných tkaninách, jako výztuž míst namáhaných třením – brzdné plochy na ráfcích atd.



Obrázek 5: Struktura meru Polybenzimidazolu

3.5.4 Vlákna UHMWPE ^[12,13]

Vlákna s velmi vysokou měrnou pevností. Jedná se o vlákna z polyetyleny s velmi dlouhými makromolekulami. Tyto makromolekuly mají planární uspořádání kovalentních vazeb mezi uhlíky. Díky tomu mohou mít vlákna teoreticky modul pružnosti v tahu 250 GPa. Na rozdíl od obyčejného PE, kde jsou makromolekuly neuspořádaně propleteny nebo částečně uloženy v lamelách, má UHMWPE makromolekuly uspořádané lineárně ve směru osy vlákna. Takové molekulové struktury nelze dosáhnout obyčejným dlužením PE, protože propletení řetězců v amorfní fázi PE je příliš složité. UHMWPE se proto vyrábí z gelu.

PE se rozpouští v příbuzné látce, jako je parafinový olej nebo parafinový vosk, do vzniku roztoku obsahujícího asi 5–10 % polymeru. V rozpouštědle se makromolekulární klubka snadno rozplétají a při průtoku kapilární tryskou při teplotě 135 °C se uspořádávají paralelně s osou budoucího vlákna. Vznikají vlákna, která se následně dluží.

Výsledná vlákna vynikají skvělou korozní odolností, která je dána jejich čistě uhlovodíkovou lineární stavbou a nepolárností. Vlákna jsou za normální teploty odolná většině chemikálií, krom silně oxidačních roztoků, jakými jsou koncentrovaná kyselina dusičná atd. Vlákna UHMWPE mají podobné vlastnosti jako aramidová, ale jsou na rozdíl od nich více UV odolná a nepřijímají vlhkost. Vlákna UHMWPE jsou dokonce podobně odolná vůči otěru a jsou podobně houževnatá jako aramidy. Na rozdíl od aramidů mají UHMWPE vlákna zásadní nevýhodu v podobě nízké tepelné odolnosti, která se pohybuje právě okolo maximální hranice 135 °C a to proto, že uspořádání makromolekul PE nemá na teplotní odolnost většího vlivu. Co je u těchto vláken výhodou, může být i nevýhodou. Konkrétně se jedná o chemickou netečnost, která silně zhoršuje soudržnost vláken a matrice. Jedinou možností jak efektivně upravit povrch vláken je úprava vysokofrekvenčním plazmatem s argonem a přidáváním nízkomolekulárních sloučenin.

Ve výrobě cyklistických komponent a rámu je použití UHMPE vláken stejné, jako využití vláken z Kevlaru. Zatímco Kevlar je běžně používaný jako kostra pneumatik, UHMWPE se dá více použít jako výztuž namáhaných míst na rámu nebo jako jedna vrstva v sendvičovém kompozitu rámových trubek, řídítek atd.

4.1. Charakteristika polymerních matic ^[2]

Matrice zastává funkci pojiva výztuže: definuje tvar výrobku, chrání křehká vlákna. Pevnost v tahu matrice je vždy mnohem menší nežli pevnost vláken.

Pro výrobu kompozitů s kontinuálními vlákny se nejčastěji používají matrice polymerní a to jak reaktoplastické, tak termoplastické. Nejpoužívanější reaktoplastické matrice jsou epoxidy (EP), nenasycené polyestery (UP) a vinylestery, v aplikacích s vyššími nároky na nezávadnost a nižšími nároky na cenu se používají hybridní pryskyřice na bázi urethanů tzv. akrylamaty. Z termoplastů jsou využívány polypropyleny (PP) a polyamidy (PA). S ohledem na požadavky pevnosti, houževnatosti a nízké hmotnosti se na hlavní konstrukční a funkční části jízdnic kol používají reaktoplastické matrice, konkrétně epoxidy. Krom požadavků na pevnost jsou vyžadovány i vlastnosti usnadňující nebo umožňující použití při výrobním procesu například lisováním do forem nebo infuze za použití vakua atd. Takovými požadovanými vlastnostmi jsou nízká viskozita a vhodné chování s ohledem na kinetiku vytvrzovacího procesu. Velkou výhodou reaktoplastů je i téměř nulový obsah těkavých a zdraví ohrožujících látek.

Vytvrzování reaktoplastů je proces vytváření prostorové makromolekuly s velikou molární hmotností. Vytvrzování probíhá rychlostmi teplotami, které závisí na druhu použité pryskyřice a typu tvrdidla. Rychlost vytvrzování je někdy třeba upravit vzhledem k použité technologii, proto se někdy musí použít urychlovače, například při lisování za studena, nebo jsou naopak potřebné inhibitory, jako třeba v případě prepregů, kde je potřeba maximalizovat skladovací dobu. Vytvrzování do jisté míry ovlivňuje především teplota, ale u tenkých vrstev pryskyřic citlivých na světlo lze využít i vytvrzování svazkem elektronů, v některých případech lze využít rentgenového záření, mikrovlnného ohřevu nebo UV ozáření s přídavkem fotoinicíátorů.

Důležitým údajem vytvrzování je doba gelace, což je čas reakce, ve kterém se viskózní pryskyřice mění na tuhou látku s kaučukovitým chováním. Tento údaj je důležitý především proto, že poté již není možné, aby pryskyřice protékala a vzlínala mezi vlákny výztuže.

Doba gelace se zjišťuje těmito metodami:

- Měřením dielektrických vlastností směsi pryskyřice – tvrdidlo. Díky snížení a ztrátě pohyblivosti stále rostoucích řetězců makromolekul se výrazně změní křivka dielektrických ztrát.
- Hodnocením změn viskozity pryskyřice.
- Měřením mechanických ztrát do pryskyřice ponořené jehly, která je rozkmitána ultrazvukem.

Termoplast je využíván především tam, kde je třeba vysoké houževnatosti materiálu, nebo tam, kde je třeba vyšší chemická odolnost. Obrovskou výhodou je možnost skladování polotovarů, například v podobě desek skelných vláken prosycených

matricí či termoplastických prepregů po neomezeně dlouhou dobu, což s materiály reaktoplastickými není možné. Jistý problém představuje nízká smáčivost velmi viskózních tavenin termoplastů, což se řeší speciální úpravou vláken, na která se nanáší rozpouštědla, emulzí se nanáší částice polymeru, používá se koextruze vyztužujících vláken a termoplastu, nebo se vyrábí hybridní tkaniny z vláken vyztuže a vláken termoplastu.

4.2.1 Nenasycené polyesterové pryskyřice ^[14]

Nenasycené polyesterové pryskyřice byly vyvinuty už na konci třicátých let v USA firmou Ellis Foster a během krátkého času nabyly velikého technického významu. Dnes patří k nejpoužívanějším pryskyřicím vůbec.

Polyestery, které jsou lineární, připravené z glykolů a dikarboxylových kyselin, jsou látky rozpustné a termoplastické. Pokud se ale k syntéze použije nenasyčená dikarboxylová kyselina, nebo nenasyčený diol, změní se vlastnosti výsledného polymeru, díky obsahu reaktivních dvojných vazeb jako dalších funkčních míst. Díky těmto dvojitým vazbám je možné, aby nenasyčený mastný polyester zasíťoval.

Nenasycená polyesterová pryskyřice má ve skutečnosti formu roztoku nenasyčeného polyesteru v kapalném reaktivním rozpouštědle (monomeru, nejčastěji styrenu), se kterým nenasyčený polyester za určitých podmínek reaguje. Proces vytvrzování spočívá v propojování řetězců nenasyčeného polyesteru pomocí monomerní polymerovatelné látky do podoby nerozpustného a netavitelného produktu. Můžeme tedy říct, že vytvrzování je v tomto případě kopolymerace dvojných vazeb nenasyčeného polyesteru s dvojnými vazbami reaktivního monomeru.

Doba gelace a vytvrzení lze ovlivnit v širokém rozsahu volbou vytvrzovacího systému, a proto se polyesterové pryskyřice hodí pro téměř všechny technologie.

Nenasycených polyesterových pryskyřic je několik základních druhů: ^[2]

- Orthoftalová – je nejlevnější, její maximální pracovní teplota je 80 °C.
- Izoftalová – je dražší a kvalitnější než orthoftalová, má lepší chemickou i tepelnou odolnost. Její maximální pracovní teplota je 90 °C.
- Fumarová – má dobrou chemickou i tepelnou odolnost a její maximální pracovní teplota je 130 °C.
- Chlorftalová – vyznačuje se nehořlavostí, ale horšími mechanickými vlastnostmi. Její maximální pracovní teplota je 140°C.
- Thereftalová – vyznačuje se nejlepší chemickou i tepelnou odolností. Mezi její výhody patří i nižší cena nežli je cena izoftalové UP.

Všechny tyto pryskyřice mají několik nevýhod, se kterými je třeba počítat. Jsou křehké a snadno v nich vznikají mikrotrhliny a při vytvrzování se smršťují o 7–8 %. Mají dobrou smáčivost skleněných vláken, ale pevnost spoje mezifázového rozhraní

vlákno – pryskyřice nikdy nedosahuje pevnosti epoxidů. Na druhou stranu mají výborné elektrické vlastnosti a odolnost vůči UV záření.

Velké smrštění při vytvrzování je nežádoucí a při výrobě dílů působí technologický problém. Do jisté míry se dá velkému smrštění zabránit přidáním plniv v podobě skleněných mikrokuliček, vloček anebo práškových termoplastů na bázi PVAc. Pryskyřice s přidaným plnivem má mnohem vyšší viskozitu, nežli čistá pryskyřice, proto se taková směs hodí jen pro některé technologie, především lisování. Do takových směsí se běžně přidávají i ztužující složky (MgO, CaO, MgOH,...), monomerní styren, LowProfile přísadu a inhibitor reakce (hydrochinon).

Ztužující složka zvětšuje molární hmotnost polyesterové pryskyřice tím, že s ní reaguje, a tím zvyšuje její viskozitu, a proto se nechává směs uzrát po několik dnů, aby proběhla reakce se ztužující složkou a teprve potom je možné s materiálem pro lisování lehce manipulovat.

Inhibitor reakce vytvrzování je zastoupen proto, aby neprobíhala reakce během skladování a zrání polotovaru prepregu.

LowProfile složka (LP), většinou v podobě termoplastického prášku, nejčastěji PVAc, má za úkol vázat styren, který nezreaguje a tím usnadnit tvorbu dutin při chladnutí výlisku. To by mělo zamezit vzniku propadlin. Podíl termoplastu může být až 25 %.

Výsledkem by měl být polotovar pro výrobu dílů lisováním, který bude mít ideální vlastnosti pro zpracování. Z počátku lisovacího procesu by měla být viskozita lisovací směsi nižší, aby nebylo potřeba používat příliš vysoké tlaky. Směs by neměla obsahovat těkavé látky. Ideální je dosáhnout nízkého času vytvrzování, tzn. do 5 minut. Některé směsi mají dobu gelace okolo 70 °C, což umožňuje rychlou výrobu během pracovního procesu.

Výroba nenasyčených polyesterových pryskyřic je založena na 2 operacích: polyesterifikace a ředění polyesteru monomerem. Výroba probíhá v esterifikačním reaktoru s nepřímým ohřevem a v ředícím kotli. Ředící kotel má dvojitý plášť pro vodní ohřev nebo chlazení, míchadlo a zpětný chladič.

Do kotle se naváží kapalné složky (glykoly) a až po promíchání se spustí vyhřívání a při teplotách okolo 80 °C se přidají pevné složky, jako jsou maleinanhydrid nebo ftalanhydrid atd. Do reaktoru je přiváděn plyn pro vytvoření inertní atmosféry (N₂, CO₂), aby nedošlo ke zgelovatění. Teplota samotné esterifikace bývá nejčastěji mezi 180 a 230 °C. Průběh esterifikace se dá sledovat poklesem kyselosti směsi. Voda se z reaktoru nejčastěji dostává pomocí sníženého tlaku. Často se používá inertní rozpouštědlo, které urychluje odstranění vody ze směsi. Rozpouštědel bývá většinou 2–10 % a v poslední fázi výroby se odeženou ze směsi pryč.

Po dokončení esterifikace se násada zchladí (přibližně 90 °C), přidá se inhibitor reakce a smísí s monomerem. Následně se takto vyrobená pryskyřice jen přefiltruje a

stáčí do finálních obalů. Je důležité, aby nenasyčené polyesterové pryskyřice během přípravy, ani během skladování nepřišly do styku s železem, cínem, mědí anebo jinou látkou, která by mohla fungovat jako inhibitor, nebo urychlovač. Výrobní zařízení je proto nejčastěji vyrobeno z kvalitní nerezové oceli.

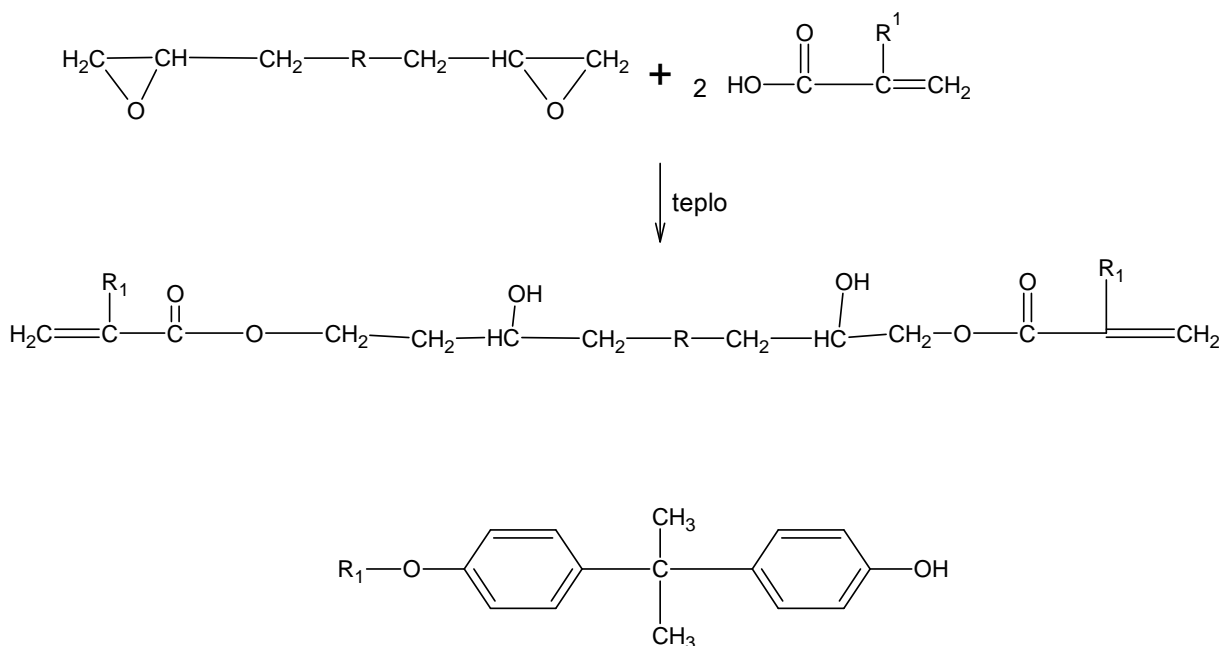
4.2.2 Akrylamaty: hybridní pryskyřice ^[15]

Při použití nenasyčených polyesterových pryskyřic pro infuzní a injektážní technologie jsou kladeny nároky především na viskozitu, která by mohla značně komplikovat proces prosycování výztuže. Pro dosažení viskozity 0,1–1 Pa.s je potřeba do UP pryskyřic přidávat styren v podílu 30–50 %. Takto vysoký podíl je vždy spojený s náročným zajištěním zdravotní nezávadnosti s ohledem na obsah reaktivního ředidla. To je důvod, proč byly vyvinuty pryskyřice, které reaktivní rozpouštědlo vůbec neobsahují, jsou na bázi akrylátové pryskyřice a říká se jim akrylamaty. Neobsahují těkavý styren, ale polyizokyanát, jedná se proto o pryskyřice s uretanovou složkou. Takové pryskyřice je možné použít i pro lisovací technologie, které nižším lisovacím tlakům dovolují užití jiných forem, nebo výrobků s pěnovým jádrem. Akrylamaty mají po vytvrzení větší pevnost v tahu a modul pružnosti nežli nenasyčené UP pryskyřice.

4.2.3 Vinylesterové pryskyřice ^[1]

Vinylesterové pryskyřice jsou jedny z rodiny polyesterových pryskyřic, ale oproti UPE pryskyřicím vykazují lepší mechanické i tepelné vlastnosti. Typickými vinylestery jsou diestery, které obsahují opakující se etherové vazby. Na rozdíl od UPE pryskyřic mají VE pryskyřice nízký obsah esteru a vinylových skupin, následkem čeho mají tyto pryskyřice dobrou hydrolytickou odolnost a proto se nejčastěji používají v aplikacích, které vyžadují dobrou chemickou odolnost.

VE pryskyřice se nejčastěji vyrábí přidáním nenasyčené karboxylové kyseliny (akrylové, nebo metakrylové) do epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu-A a epichlorhydrinu. Dvojitě vazby se nacházejí jen na koncích makromolekuly nevytvrzené pryskyřice, což vede k menšímu zesítní, a proto je výsledný materiál více ohebný a není tak náchylný na tvorbu mikrotrhlin. Množství OH skupin na řetězci umožňuje vznik vodíkových vazeb se stejnou skupinou na povrchu skelných vláken. Proto mají VE pryskyřice skvělou smáčivost a následně smykovou pevnost na rozhraní skleněné vlákno – pryskyřice. Do pryskyřic se také přidávají různá aditiva. Jako urychlovače se používají N,N-dimethylacetoacetamid (DMAA), N,N-diethylanilin (DEA) a N,N-dimethylanilin (DMA) a jako zpomalovač doby gelace se používá pentan-2,4-dion (acetylaceton).



Obrázek 6: Nenasycená polyesterová VE pryskyřice: vytvrzovací mechanismus a reakce

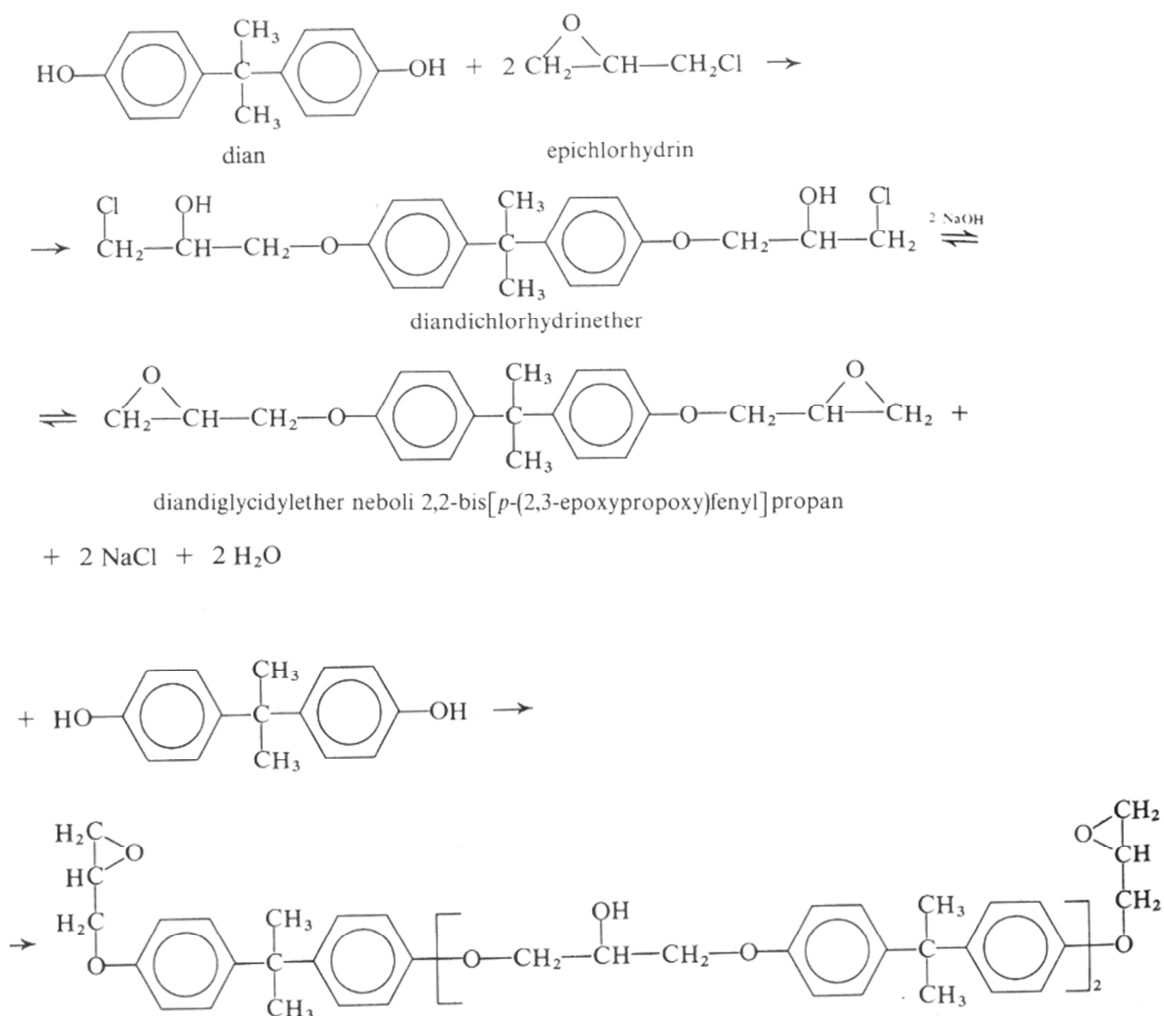
4.2.4 Epoxidové pryskyřice ^[1, 15, 16]

Makromolekuly epoxidových pryskyřic ve svém řetězci obsahují epoxidovou skupinu, což je tříatomová cyklická skupina obsahující jeden kyslík a dva uhlíky. Epoxidová skupina je místo síťování a zaručuje výbornou adhezi s pevnou složkou, jako jsou výztuže kompozitů. Některé epoxidy využívají lehce upravenou epoxidovou skupinu obsahující jeden uhlík navíc a nazývá se glycidyllová skupina. Často jsou voleny i makromolekuly obsahující aromatické skupiny, které zajišťují vyšší tepelnou stabilitu, pevnost a teplotu skelného přechodu.

Epoxidy mohou být vyrobeny z různých vstupních surovin, pro získání rozmanité chemické struktury pryskyřice, a různých tvrdidel, ze kterých vyplývá možnost dosažení širokého spektra požadovaných vlastností výsledného materiálu. V porovnání s jinými reaktoplasty mají výbornou odolnost vůči únavě a tečení, skvělou chemickou odolnost, dobrou povrchovou adhezi k výztužovým materiálům, skvělé elektrické vlastnosti, solidní tepelnou odolnost a malou míru úbytku objemu při vytvrzování. Vzhledem k tomu, že obsahují OH skupiny, je potřeba počítat s tím, že jsou navlhavé.

Technologické a užitné vlastnosti směsi epoxidových pryskyřic se dají měnit v širokém rozmezí nejen použitím různých pryskyřic s různými tvrdidly, ale i přidáním dalších složek, jako jsou modifikační složky pro zvýšení houževnatosti (např. ftaláty) či reaktivní ředidla. Podle molekulové hmotnosti se nevytvrzené pryskyřice vyskytují ve stavech kapalin, velmi viskózních kapalin, až tuhých a nelepivých látek. Vytvrzovací reakce epoxidů probíhá zpravidla pomalu, protože je

stupňovité povahy, a proto nevznikají technologické problémy s exotermickou povahou reakce. Další výhodnou vlastností vytvrzování epoxidových pryskyřic je, že se neuvolňují žádné vedlejší produkty, které by byly škodlivé nebo by narušovaly samotnou reakci a bylo by nutné je odvádět, což zjednodušuje většinu technologických postupů a není potřeba vysokých tlaků k zabránění vzniku bublin v materiálu. Pokud je potřeba vytvrzovací reakci naopak časově zkrátit, lze použít urychlovačů, nejčastěji benzyldimethylamin BDMA.



Obrázek 7: reakce bisphenolu A s epichlorhydrinem a následně na výšemolekulární látku [16]

Pro kompozity jsou využívány především tyto druhy epoxidových pryskyřic:

- Glycidily bisphenolu A – například diglycidylether BPA (DGEBPA)
- Novolakové pryskyřice – například glycidylether fenolického novolaku, který vykazuje vyšší tepelnou odolnost

- Trojfunkční epoxidy – takovými jsou například triglycidylethertrifenylnmethan (TGEPTM) a triglycidylaminofenol (TGAF)
- Tetrafunkční epoxidy – tetraglycidylmethyldianilin (TGMDA)

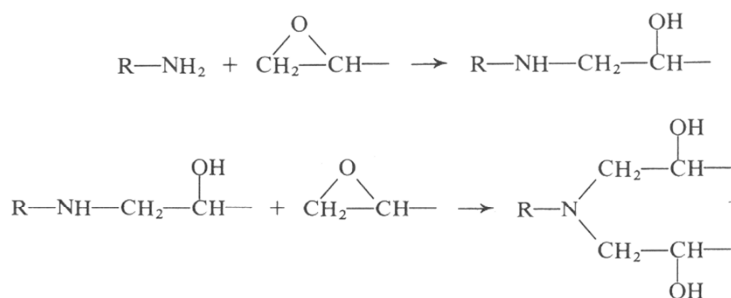
Jak je vidět, existují epoxidové pryskyřice, které mají různou funkčnost. Platí, že kolikrát vyšší funkčnost epoxidu, tolikrát je větší hustota sítě vytvrzeného materiálu a z toho plynou vlastnosti, jako vyšší tepelná odolnost a teplota skelného přechodu, zvláště za přítomnosti aromatických skupin.

Pro vytvrzování epoxidů se používají tato tvrdidla:

- Alifatické aminy – ty se využívají pro vytvrzování za normálních teplot. Typickými jsou diethylentriamin (DTA) a triethylentetraamin (TETA)
- Polyamidy – lze měnit ve velmi širokém rozmezí poměr tvrdidla a pryskyřice, což se projevuje především na houževnatosti.
- Cykloalifatické aminy – jejich představiteli jsou: aminoethylpiperazin (AEP) a diethylaminopropylamin (DEAPA)
- Aromatické aminy – methafenyldiamin (MPDA), methyldianilin (MDA) a jejich eutektické směsi. Diaminodifenylnsulfon (DDS) je tvrdidlo, které se využívá pro vícefunkční epoxidy.
- Anhydridy karboxylových kyselin – například: hexahydroftalový anhydrid (HHPA), trimelitanhydrid (TMA), benzofenotetra-karboxylový anhydrid (BTD), anhydrid kyseliny hexachlorkarboxylové (CA) a anhydrid kyseliny dodecyljantarové (DDSA)
- Lewisovy tvrdidla – jsou komplexní sloučeniny, které se občas používají v kombinaci s jinými tvrdidly a pak můžou fungovat jako urychlovače. Typickým příkladem je trifluorid boru s monoethylaminem (BF₃-MEA) v kombinaci s DDS
- Kyanamidy – hlavně dicyandiamid (DICY).

Pro některá tvrdidla se používají ještě urychlovače vytvrzování a to hlavně při použití v prepregu. Konkrétně použití DICY pro čtyřfunkční epoxidovou pryskyřici se používá jako urychlovač substituovaná močovina, což dohromady tvoří tzv. latentní vytvrzovací systém, který iniciuje polymeraci až za zvýšené teploty, což z velké části řeší problém běžně nízké životnosti prepregů za normálních teplot. S anhydridovými tvrdidly se jako urychlovač používá směs triethanylaminu a propylenglykolu.

Epoxidové pryskyřice jsou nejpoužívanějšími pryskyřicemi pro kompozity v cyklistice. Možnost velké variability vlastností, vysoká pevnost, skvělá adheze se skleněnými, uhlíkovými i aramidovými vlákny, chemická odolnost, výborná pevnost i houževnatost jsou skvělými předpoklady pro ideální materiál k dosažení přesně požadovaných vlastností.



Obrázek 8: Princip vytvrzování epoxidů aminy ^[16]

4.2.5 Formaldehydové pryskyřice ^[16]

Jedná se o polymery, které obsahují aminové nebo amidové skupiny a největšího významu mají produkty na bázi močoviny (UF) a melaminu (MF). Využívány jsou i kondenzáty formaldehydu s dikyandiamidem, benzoguanaminem, thiomocovinou, p-toluensulfonamidem nebo anilinem, ale všechny tyto materiály nejsou zdaleka tak využívány, jako UF a MF.

Močovinoformaldehydové pryskyřice (UF) a Melaminoformaldehydové pryskyřice jsou reaktoplastické pryskyřice, které vznikají polykondenzací.

UF pryskyřice vznikají reakcí močoviny a formaldehydu a podle molárního poměru výchozích složek, pH reakční směsi, teploty a druhu katalyzátoru vznikají různé produkty. Stačí malá změna reakčních podmínek a během procesu se dějí těžko přehledné změny reakčního pochodu, protože vazby v meziproduktech jsou značně labilní a některé produkty jsou též nerozpustné. Jako produkt některých reakčních procesů mohou vznikat kyseliny, které v průběhu mění pH směsi. Rozmanitost možných reakcí a jejich snadný průběh vysvětluje často velmi překvapivé chování močovinoformaldehydových pryskyřic.

Močovinoformaldehydové pryskyřice se používají především jako lisovací hmoty, lepidla, textilní pomocné prostředky, lehčené hmoty, prostředky pro zpevnění papíru či jako lékařská pojiva.

MF pryskyřice vznikají reakcí melaminu a formaldehydu. V porovnání s UF pryskyřicemi vykazují vyšší odolnost vůči teplu, chemikáliím, elektrickému oblouku a plazivým proudům. Využívají se především jako matrice kompozitů využívajících jako výztuž přírodní vlákna, protože mají výbornou adhezi k vláknům obsahujícím celulózu. Takové „přírodní“ kompozity využívající jako výztuž například bavlněná, lněná či konopná vlákna jsou lehčí nežli kompozity vyztužené skelnými vlákny a dokonce odolávají lépe únavě nežli právě skleněnými vlákny vyztužené kompozity.

V cyklistice jsou kompozity na s formaldehydovou pryskyřicí relativně vzácné. Díky výborným elektrickým vlastnostem jsou z těchto materiálů vyrobeny části

elektroinstalace. V posledních letech se jistou módou stávají bicykly a jejich části z přírodních materiálů, a proto není nemožné setkat se s částmi jízdního kola vyrobeného z konopných vláken a právě formaldehydové pryskyřice.



Obrázek 9: Strukturní chemický vzorec UF a MF

4.2.6 Polyuretanové pryskyřice

Díky novým dvousložkovým polyuretanům, vyráběných reakcí izokyanátu a polyolu, je možné využití PU jako matric, a to především ve výrobě kompozitů kontinuálními procesy, jakými jsou pultruze a navíjení. Využití PU do té doby nebylo možné, protože měly sklony tvořit dutiny a pěny díky silně exotermické reakci a jejich vytvrzovací reakce byla velmi rychlá.

PU pryskyřice mají skvělou rázovou houževnatost a velkou odolnost vůči únavě. Houževnatost PU pryskyřic je znatelně větší nežli v případě UP a VE pryskyřic. V těchto vlastnostech je možné dosáhnout podobných výsledků vhodně zvolenou a modifikovanou EP pryskyřicí, ale PU je překonají svojí cenou. Další velkou výhodou je skvělá adheze k vláknům. V současné době používané povrchové úpravy skelných vláken jsou kompatibilní s adhezními schopnostmi PU pryskyřic. Při vytvrzování se neuvolňují žádné organické látky.

4.3 Termoplastické matrice

Na rozdíl od reaktoplastických matric poskytují termoplastické matrice některé výhody. Mezi tyto výhody patří především neomezená doba skladovatelnosti prepregů, termoplastické matrice mohou mít skvělou chemickou odolnost, neabsorbují vlhkost a mívají velmi dobrou houževnatost v porovnání s nemodifikovanými reaktoplasty. Preprgy s termoplastickou matricí se nejčastěji využívají pro výrobky v podobě panelů, ale jejich použití je možné i na menší tvary.

4.3.1 Polypropylen^[1, 16]

Polypropylen je nejpoužívanější termoplastickou matricí, především v automobilovém průmyslu a obecně průmyslu dopravních prostředků, především v kombinaci se skleněnými vlákny. Mezi jeho výhody patří celkem dobrá chemická

odolnost vůči velkému množství kyselin i zásad a chemickým rozpouštědlům. Mezi jeho hlavní výhody patří bezesporu i nízká cena.

Polypropylen se vyrábí polyadící z monomeru propylenu za pomoci Ziegler-Nattových katalyzátorů. Žádoucí je vysokomolekulární izotaktická forma PP. Často se používá ve formě kopolymerů. Přidáváním ethylen-propylen gumy do monomeru propylenu se snižuje křehkost výsledného materiálu za nízkých teplot. Náhodně navázaný monomer ethylenu do PP homopolymeru snižuje krystalinitu výsledného polymeru a tím se dosahuje čirosti materiálu.

PP se většinou vyrábí s přidávanými pigmenty. Vzhledem k tomu, že PP je náchylný na degradaci vlivem UV záření, bývá nezbytné přidávat UV stabilizační aditiva. Problémem může být také oxidace za vysokých teplot, kterým je materiál vystaven především během procesu zpracování do formy, proto je nezbytné přidávat i antioxidační aditiva.

PP lze zpracovávat různými způsoby, například v extruderech, vstřikovacích lisích atd.

4.3.2 Polyamidy ^[15, 16]

Jedná se o skupinu velmi kvalitních a odolných termoplastických matric pro kompozity. Polyamidy jsou lineární polymery obsahující v řetězci amidové skupiny a to jak v alifatické, tak i aromatické formě. Špičkové polyamidy (TPI), polyamidoimid (PAI) a polyamid46 (PA46) teplotní odolností často předčí běžné reaktoplasty a navíc jsou nehořlavé. To je dáno způsobem zesílení, kdy se molekuly propojují pomocí vodíkových můstků mezi amidovými skupinami.

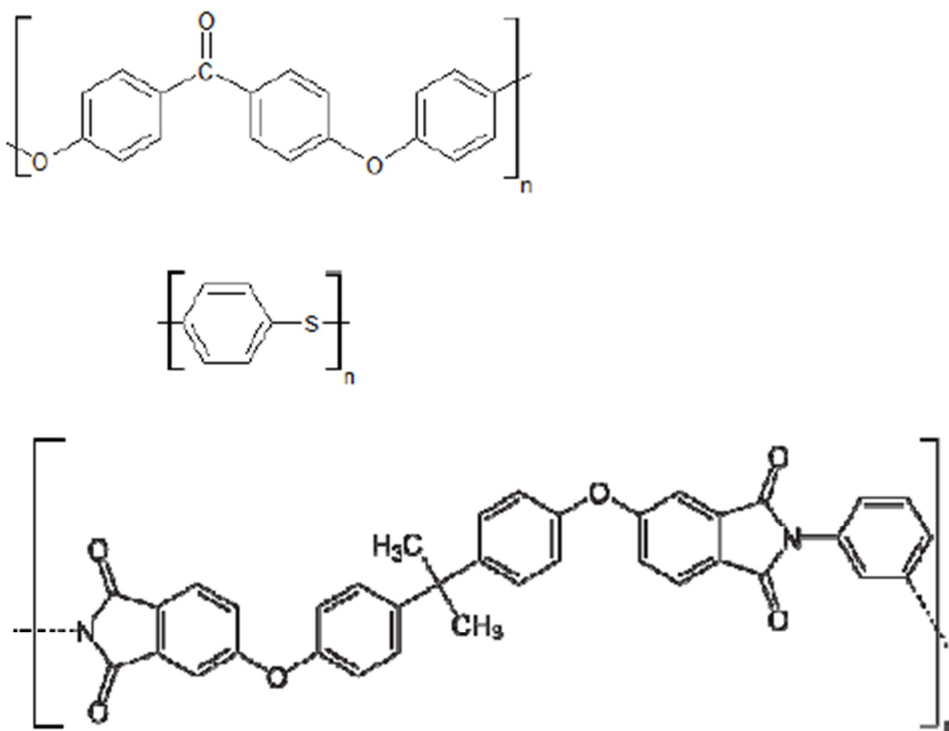
Mají relativně nízkou viskozitu, v porovnání s jinými termoplasty, mají vysokou houževnatost, tvrdost a odolnost proti oděru. Jsou odolné proti organickým rozpouštědlům, pohonným hmotám a olejům, také jsou odolné vůči alkáliím, silné koncentrované kyseliny je ale rozpouští a štěpí.

Vstřikované polyamidy vyztužené krátkými skleněnými vlákny (Ultramid ENDURE, PA6/6BASF, Stanyl For Tii (PA4/6) DSM), Zytel Plus (DuPont) jsou používány na díly automobilů (sací potrubí, olejové vany motorů), kde nahrazují lité slitiny hliníku.

4.3.3 Matrice na bázi PAEK, PPS a PEI ^[15, 16]

Jedná se o termoplastické matrice, nejčastěji využívané v letectví a medicíně. Skvělé houževnaté, nehořlavé, chemicky odolné.

Představiteli jsou: polyetheretherketon (PEEK), polyfenylsulfid (PPS) a polyetherimid (PEI).



Obrázek 10: Strukturní jednotky PEEK, PPS a PEI (shora dolů)

4.3.4 Prosyování výztuže termoplastem ^[15, 16]

Lze vyrábět jak prepregy – předem připravené výztuže s předprosyčenou matricí, tak lze výztuž prosycovat až přímo při výrobě dílů. Využívají se tyto metody a jejich kombinace:

- Folie vložená mezi vrstvy výztuže.
- Míšení vláken z termoplastu s vlákny výztuže přímo v textilní vazbě.
- Nanášení prášku termoplastu na výztuž.

V případě nanášení prášku na vlákna se tak děje díky elektrostatickému náboji, a aby nedocházelo odstraňování prášku z povrchu při manipulaci, pokrývá se výztuž s práškem tenkou folií ze stejného materiálu, jakým je prášek. Někdy lze prášek natavit na infrazářiči. Výsledkem této metody jsou velmi dobře tvarovatelné prepregy a to i za nižších teplot.

5. Technologie výroby kompozitních materiálů

Jak bylo již popsáno, existuje celá škála jak vlákenných výztuží, tak polymerních matric, které mají skvělé materiálové vlastnosti, proto je velmi důležité zajistit i jejich dokonalé propojení a zpracování do výsledného kompozitního materiálu, protože jak bylo řečeno na začátku, cílem výroby kompozitu je dosažení synergického efektu složek, což je možné jen při skvělém zpracování. Samotných technologických postupů existuje celá řada, vždy se ale jedná o souběh pracovních úkonů, během kterých nesmí dojít k chybě v kterémkoli kroku výroby, protože ta se projeví vždy negativně na kvalitě výrobku. Přesný popis technologie a pracovního postupu, stejně jako přesného složení materiálů a pomocných látek a materiálů (separátory forem, pneumatická a pěnová jádra atd.) jsou téměř vždy přísně střeženým know-how každého výrobce a to především v případě výroby hi-end produktů, kterými velmi lehká a pevná kompozitní jízdní kola, stejně jako automobilové části, či části motocyklů a sportovní náčiní všeobecně, bezpochyby jsou.

Volba správné technologie ale nezáleží jen na materiálových požadavcích na finální výrobek. Při volbě vhodné technologie se musí brát v potaz i faktory, jako je velikost výrobní série, rozměry a tvarová složitost výrobků, požadavky na kvalitu povrchu a v neposlední řadě je třeba zohlednit i ekonomické faktory. Většinou je ve výsledku potřeba volit jakýsi kompromis.

Technologie lze rozdělit na 2 hlavní skupiny, a to na „mokrě“, kde jsou výztuže prosycovány pryskyřicí ve formě, a „suché“, kde jsou používány a zpracovávány prepregy.

5.1 Ruční kladení za mokra^[17]

Je nejjednodušším, nejstarším a ještě stále často používaným způsobem laminace. Jedná se o otevřenou metodu. Probíhá tak, že se nejčastěji negativní forma opatří vrstvou separačního prostředku (vosk, PVA,..) , poté se často nanáší vrstva gelcoatu, což je nevyztužená vrstva speciální povrchové pryskyřice vytvářející povrch výrobku. Poté se už do formy kladou postupně jednotlivé vrstvy výztuže, které se ručně pomocí štětce či válečku, prosycují iniciovanou pryskyřicí a přebytečná pryskyřice a bublinky se odstraňují rýhovaným válečkem.

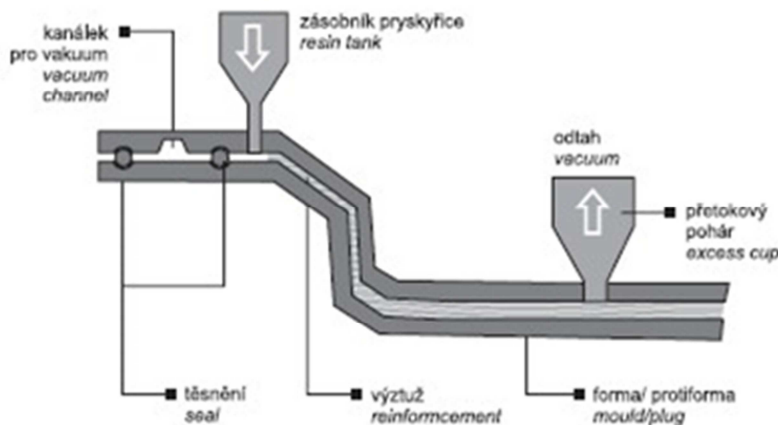
Laminát se vytvrzuje za normální teploty, za normálního tlaku. Někdy, v závislosti na použité pryskyřici, se vytvrzování provádí za lehce zvýšené teploty.

Tato technologie je velmi jednoduchá, nehodící se příliš pro aplikace, kde je kladen vysoký důraz na nízkou váhu, protože v kompozitu je zpravidla obsažené větší množství pryskyřice, než jaké je nezbytně nutné. Hlavní nevýhodou však je obsah vzduchových bublinek v struktuře materiálu, kterých se nelze, vzhledem k viskozitě pryskyřice a neaplikování tlaku či podtlaku, zbavit. Obsah bublinek bývá vysoký hlavně u tkaninových výztuží. Tyto bublinky značně snižují pevnost výsledného materiálu. Proto se technologie ručního kladení pro výrobu jízdních kol a jejich částí

5.3 Vakuo-injekční metoda ^[17, 21]

Metoda velice často označovaná jako VARTM - Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding.

Pracovní postup i popis technologie je v podstatě shodný s RTM metodou, až s tím rozdílem, že pryskyřice není do formy vháněna tlakem, ale je nasávána podtlakem. Proto je potřeba formu dobře utěsnit těsníci profily a páskami pro zajištění správné funkce vakua.



Obrázek 12: Schéma vakuo-injekční technologie ^[17]

5.4 Vakuová infuze ^[17]

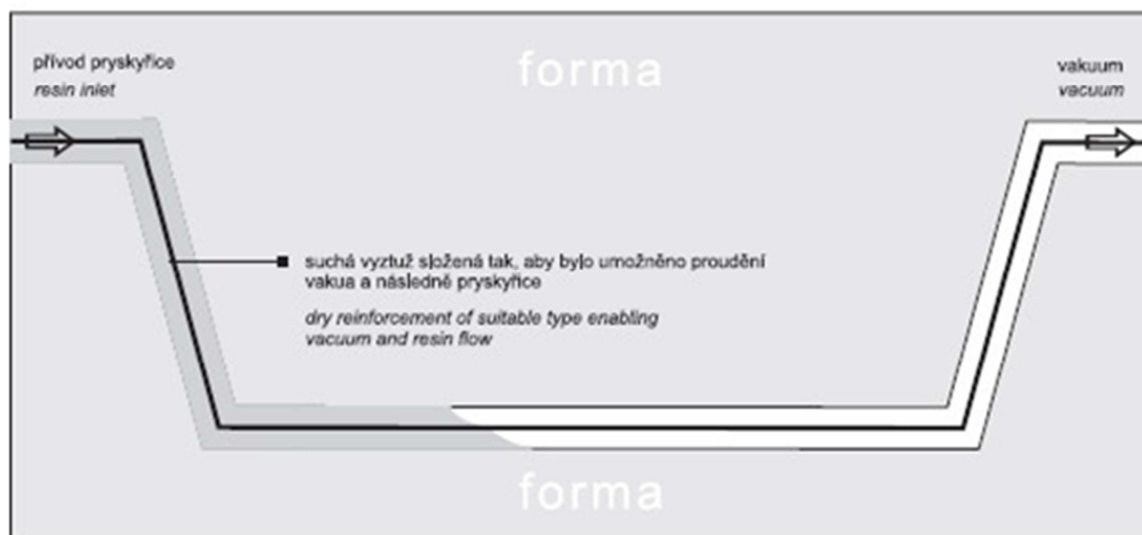
Metoda zvaná též VIP – Vacuum Infusion Process.

Negativní forma, nejčastěji vyrobená z kompozitu nebo vysoce leštěného kovu, je na povrchu opatřena vrstvou separačního prostředku, poté je často nanesen gelcoat a poté se navrství suché vrstvy vláknenné výztuže. Mezi vrstvy výztuže může být umístěnými materiál jádra, je-li potřebný. Takové jádro může být z pěnového polymeru nebo třeba dřeva, kovu atd. Poté se na výztuž umístí vrstva zvaná peelply, což je vrstva schopná absorbovat přebytečnou pryskyřici, ale po vytvrzení materiálu je lehce oddělitelná od výrobku. Na tuto vrstvu se rozmístí speciální síťka, nejsou-li ve formě rozvodové kanálky, která má za účel umožnit lehký prostup pryskyřice a jednoduchý odvod vzduchu. Takto navrstvený systém se utěsní navrch přiloženou a dobře dosedající pružnou, separovatelnou folií, nebo pružným horním dílem formy, která je vyrobena například z latexu. Z utěsněné formy se pomocí výkonné vývěvy odsaje veškerý vzduch a otevře se přívod připravené pryskyřice s tvrdidlem. Pryskyřici je po rozmíchání potřebné důkladně zbavit vzduchových bublinek, nejlépe ve vakuové komoře. Vzhledem k tomu, že v celé formě obsahující suchý materiál je silný podtlak, je pryskyřice nasávána a vhodně zvolenými rozvodovými kanálky nebo trubičkami je postupně rozvedena do celého objemu výztužového materiálu. Po prosycení je uzavřen přívod pryskyřice a v takovém stavu je systém ponechán k vytvrzení. Poté se odstraní horní díl formy nebo folie, odstraní se vrstva peelply, která absorbovala přebytečnou pryskyřici a poté se už jen vyjme hotový výrobek.

Jako výztuže mohou být použity téměř všechny druhy tkanin, rohoží, voštin atd. Je také možné kombinovat snad všechny materiály výztuží a to dokonce přímo v jedné formě, s různým stylem tkanin, lze vytvářet i sendvičové materiály s použitím pěnového, ale třeba i dřevěného jádra.

Jako výztuže lze využít různé polyesterové, ale i epoxidové pryskyřice. Základním předpokladem je ale dostatečně nízká viskozita a dostatečně dlouhá doba zpracovatelnosti.

Jedná se o velmi často používanou metodu. Mezi hlavní její výhody patří obrovská variabilita, možnost efektivně a jednoduše vyrábět i velmi velké díly, jako jsou třeba lopatky větrných elektráren atd. Velmi oblíbená je tato metoda i díky možnosti kombinovat velké množství materiálu ve struktuře kompozitu. Další výhodou jsou i relativně nízké náklady na výrobu forem. Vakuová infuze se tedy používá při výrobě jízdnicích kol a jejich částí velmi často především u výroby ne příliš velkých sérií. U velkých sérií se silně vyplácí spíše technologické procesy zpracovávající prepregy, protože výrobní cyklus každého dílu touto metodou trvá vždy v řádu hodin.



Obrázek 13: Schéma vakuové infuze^[17]

5.5 Pultruze^[17]

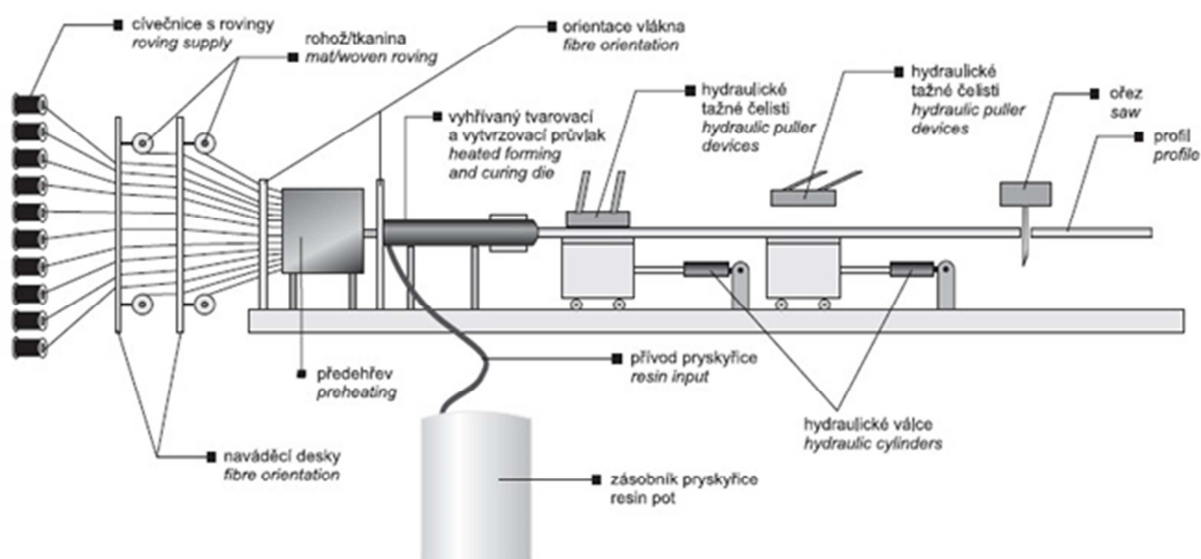
Metoda pultruze, česky též zvaná jednoduše „tažení“.

Velmi efektivní technologie výroby kontinuálních plných i dutých profilů s podílem výztuže až 80 %. Pultruzně se vyrábí profily nejen ze skleněných pramenců, ale i z uhlíkových a jiných materiálů, které lze dokonce kombinovat s rohožemi, nebo příčnými vlákny. Taková výztuž prochází lázní s iniciovanou pryskyřicí, kde dojde k plnému prosycení, následně dochází k ždímání přebytečné pryskyřice a následně je vtahována do tvarovacích průvlečných forem s tvarem dutiny přesného tvaru výsledného profilu. Ve formě je buď vysokofrekvenční pole, nebo jsou formy

vyhřívány, což vede k vytvrzení materiálu. Řízenou rychlostí je výsledný profil odtahován a okamžitě dělen na požadovanou délku.

Jako výztuže se nejčastěji používají skleněné rovingy nebo uhlíkové pramence, tkané stuhy a pásy, nebo rohože s obtížně rozpustitelným pojivem. Jako pojivo se používají nízkoviskózní polyesterové, vinylesterové nebo epoxidové pryskyřice, které se vytvrzují rychle za zvýšených teplot.

Tato metoda výroby je velmi často využívanou. Profily vyrobeny pultruzí jsou široce využívány ve všech možných odvětvích. Takto vyrobené trubky a profily jsou skvěle využitelné pro výrobu širokého spektra sportovního náčiní, jako jsou lyžařské hůlky, hokejky nebo třeba právě profily pro výrobu částí jízdních kol.



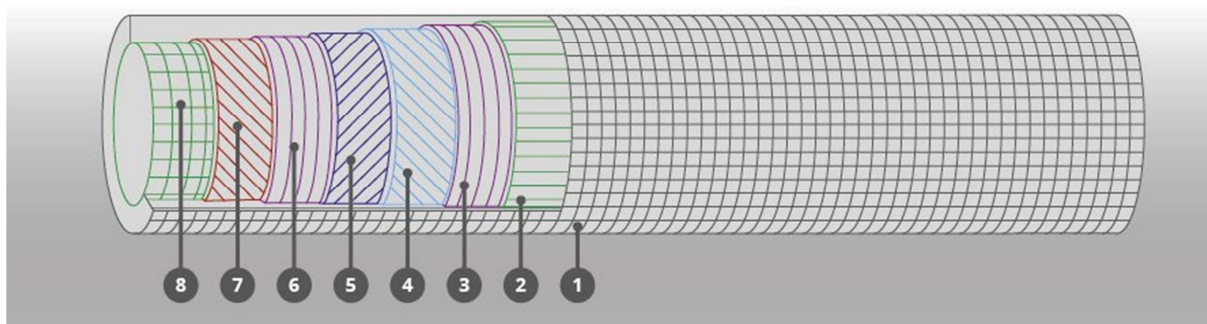
Obrázek 14: Schéma pultruzního procesu^[17]

5.6 Navíjení^[17, 18]

Jedná se o další metodu, kterou lze vyrábět profily, nejčastěji však trubky kruhového či oválného průřezu. Na trn ve tvaru výsledného výrobku jsou navíjeny pramence matricí prosycených vláken. Trn rotuje a výztuž je na něj kladena posuvným ramenem. Rychlost rotace trnu a posunu ramena určuje úhel uložení vláken vůči sobě. Tyto rychlosti jsou řízeny počítačem, proto je volba úhlů naprosto přesná. Tuto metodu lze použít nejen pro výrobu trubek, ale v případě použití rozebíratelného trnu lze vyrábět i tvary nádob kompletně se dnem a vrchlíkem takzvaným integrálním navíjením.

Jako výztuže se používají pramence z různých vláken, skleněných, uhlíkových, ale i polymerních. Jako matrice se využívají jak polyesterové pryskyřice, tak vinylesterové i epoxidové pryskyřice.

Tato technologie je velmi často používaná pro výrobu trubek určených ke konstrukci rámu jízdních kol z uhlíkového kompozitu.



Obrázek 15: znázornění 8 vrstev tkanin s různým směrem uložení vláken, které byly navinuty do podoby rámové trubky pro dosažení ideálních pevnostních vlastností. (www.velocite-bikes.com)

5.7 Metoda zpracování prepregů^[23]

Metoda vzdáleně se podobající metodě VARTM, ale s tím rozdílem, že se tady využívá již prosycených výztuží, takzvaných prepregů. Forma, ve které se kompozit tvoří, musí mít perfektní povrch a musí být dostatečně robustní. Na nylonové nebo latexové pneumatické vaky ve tvaru vnitřního tvaru výrobku se ručně nakladou předem vyřezané části prepregu. Nejčastěji se používají prepregy monoaxiálního materiálu, tedy takové prepregy, kde jsou vlákna výztuže orientována jen jedním směrem. To umožňuje naklást přesně nařezané kusy materiálu do přesných tvarů s předem určeným pootočením osy vláken vůči sobě, aby bylo dosaženo nejlepších pevnostních výsledků konečného dílu. Lze tedy přesně definovat materiálové vlastnosti produktu. Takto připravené preformy se vloží do formy a vzduchové vaky se nahustí vysokotlakým vzduchem. Tím je dosaženo skvělého přitisknutí jednotlivých vrstev prepregu k formě a dochází k přesné definici tvaru výrobku. Takto naplněná forma se zahřeje na vyšší teplotu, čímž zásadně klesne viskozita pojiva, což má za následek jeho skvělé rozptýlení ve formě. Během tohoto procesu je důležité dodržovat správný tlak v pneumatických jádrech, aby nedošlo k přílišnému vytlačení pojiva z formy. Během zahřátí a následného chladnutí formy dochází k polymeraci reaktoplastické pryskyřice. Poté je možné z formy vyjmout hotový kompozitní výrobek a z jeho vnitřku vyjmout elastické pneumatické vaky.

Jedná se o velmi rozšířenou metodu výroby převážně uhlíkových kompozitních dílů. Je možné tak vyrábět i relativně složité tvary za výsledků skvělých poměrů pryskyřice – plnivo a kvalitního povrchu výrobku. Tato metoda je také velmi vhodná pro velké objemy výroby. Nevýhodou je nutnost skladovat prepregy s nízkou životností v prostředí s velmi nízkou teplotou.

5.8 Lisování za tepla a tlaku ^[24]

Jedná se také o metodu zpracovávající prepregy. Do vícedílné formy vyrobené z kovu s vysoce leštěným povrchem nebo s povrchovou úpravou kvalitním tvrdým chromem se vkládá prepreg, lisovací těsto (DMC - dough moulding compound), nebo lisovací premix (BMC – bulk moulding compound). Forma je vložena do hydraulického lisu, který vyvíjí tlak 10–300 MPa a forma je vyhřívána.

Jedná se o velice efektivní metodu využívanou především pro velký objem vyrobených kusů malých a středně velkých dílů. Hlavní nevýhodou této metody je nutnost skladovat výchozí suroviny za nízkých teplot a vysoké pořizovací náklady na lisy a formy.

6. Technologie výroby kompozitních rámu jízdních kol

Hledání toho správného postupu výroby rámu je dodnes velkým experimentováním. V 80. a 90. letech minulého století se, především u závodních speciálů pro závody na dráze, využívala technologie, kde bylo základem celého kola pěnové jádro a to bylo následně „obaleno“ uhlíkovou výztuží prosycenou pryskyřicí. Takto vznikl rám jako celek vyrobený naráz jako jeden kus. Takové postupy jsou dnes již velmi málo obvyklé. Nejčastěji se vyrábí rám po částech, které jsou následně slepeny do výsledného produktu.

6.1 Konstrukce rámu kola trubkami vlepenými do rámových spojek^[19]

Tato technologie byla jednou z prvních, která byla použita pro výrobu rámu jízdních kol z kompozitních materiálů. Vychází totiž ze stejné konstrukce ocelových rámu. U ocelových rámu byly použity trubky, které se vsunuly do rámových spojek, často nazývaných mufny, a spoj byl zaletován nejčastěji tvrdou mosaznou pájkou nebo stříbrem. Postup je v případě kompozitních rámu stejný, až na to, že kompozitní trubky či profily jsou zasunuty do mufen vyrobených buď z kovu (ocel, Al, Ti,..), nebo z kompozitu a spoj je slepen kvalitní lepidlem, nejčastěji na bázi epoxidu, někdy polyurethanu.

Trubky používané pro tuto technologii jsou nejčastěji vyráběné navíjením nebo RTM metodou, někdy jsou použity i pultruzně vyrobené profily.

Mufny mohou být z různých kovů. S použitím ocelových mufen se můžeme setkat především v kusové výrobě malých rukodělných výrobců. Stejně tak použití hliníku jako materiálu spojek, což například v 90. letech minulého století byla výsada i některých velkých výrobců. Jako luxusní výrobky je možno vidět rámy, jejichž rámové spojky jsou vyrobeny z titanu. Titan má skvělé vlastnosti pro tyto účely, ale vysoká cena tohoto řešení z něj dělá především jakousi zajímavost pro sběratele a cyklisty toužící po individualitě. Mnohem častěji je dnes k vidění vlepení trubek z uhlíkového nebo kombinovaného, kompozitu do spojek, nejčastěji z uhlíkového kompozitu. Kompozitní mufny jsou nejčastěji vyráběny z prepregů lisováním.

Tento způsob výroby má velkou výhodu v možnosti relativně snadné úpravy geometrie rámu, díky čemuž je možno vyjít více vstříc zákazníkovi s výrobou kola na míru. Výhodou je také možnost opravy poškozených částí rámu, což například u rámu konstrukce monokok není možné. Jedná se taky o relativně jednoduchý princip výroby, který umožňuje i velkým výrobcům takto vyrobené rámy produkovat jako prémiový, ručně vyráběný produkt bez snížení pevnostní i váhové kvality. Díky tomu například firma Colnago může model C60 vyrábět přímo v Itálii a ne v levnějších podmínkách Asie, jako ostatní velcí výrobci zpravidla vyrábějí.



Obrázek 16: Colnago C60 s rámem z kompozitních profilů vlepených do uhlíkových mufen

6.2 Postupy využívající spoje trubek bez rámových spojek^[19]

Metoda výroby kompozitních ráků, která je v podstatě analogická ke svařování ocelových, či hliníkových trubek. Až s tím rozdílem, že kompozitní trubky se nesvařují, ale jsou slepovány. Předem připravené trubky, vyrobené nejčastěji navíjením, jsou k sobě těsně spasovány v rámové stoličce a slepeny epoxidovým lepidlem. Místo lepeného spoje je překryto vrstvou uhlíkové nebo polymerní tkaniny a prosyceno pryskyřicí. Takto lokálně vytvářený kompozit je uzavřen do speciální formy obepínající jen lepené místo, nebo zavakuováno do speciální vakuovací folie a následně místo projde řízeným teplotním procesem pro vytvrzení materiálu.

Jedná se o jednu z nejčastějších metod výroby ráků, ale třeba i některých představců a jiných částí jízdních kol.



Obrázek 17: Spoj hlavové trubky rámu (foto: Jure Berk)

6.3 Monokoková konstrukce^[19, 22]

Je asi vůbec nejrozšířenější metodou pro výrobu velkoprodukčních dílů. Celý rám je výrobkem z jedné formy. Přesněji řečeno se vyrábí několik hlavních částí vyrobených v celku, jako hlavní trojúhelník rámu, zadní vidlice a patky, které jsou

následně sesazeny a slepeny v jedné formě. Vzhledem k tvarové složitosti rámu jízdního kola zatím neexistuje výrobce, který by vyráběl monokok jako jeden kus.

Nejsou zde používány trubky jako výchozí části. Prepregové materiály jsou nařezány na CNC stroji do přesných tvarů, které jsou ručně kladeny do forem, které jsou následně zavakuovány a vytvrzeny v autoklávu. Díky přesně vyrobeným formám mají části rámu tvarově přesná místa pro lepený spoj tak, že po sesazení není patrný žádný přechod nebo změna směru vláken. Z rámu se tedy stává jakýsi monolit.

Tato technologie nese spoustu výhod. Pro masovou produkci velkých serií je výroba rychlá a přesná, díky kladení jednotlivých částí prepregů, nejčastěji s jednosměrně orientovanými vlákny, se může přesně nadefinovat vyztužení rámu podle směru namáhání a zatěžování výrobku.

Nevýhoda je ve vysokých vstupních nákladech na výrobu a v téměř nulové možnosti na opravy poškozených výrobků.

7. Závěr

Provedl jsem rešeršní průzkum polymerních materiálů využívaných především pro výrobu nosných konstrukčních dílů jízdních kol. V současné době se využívají v cyklistice polymerní materiály téměř výhradně v podobě kompozitů. Materiály používané jako matrice jsou v drtivé většině případů polymerní.

V případě vlákněných výztuží jsou v současné době polymerní vlákna jen jednou z možností, která však nalézá stále větší a větší využití. Dnes nejpoužívanější výztuží jsou vlákna uhlíková. Poměr výkonu a ceny zatím tvoří nejvýhodnější variantu. Uhlíková vlákna sice řadíme mezi anorganické výztuže, ale na počátku jejich vzniku stojí často polymerní prekurzor. Proto je i zde význam polymerních vláken rozhodně nezanedbatelný. S každým novým objevem dalších materiálů se otevírá série otázek o možném využití pro cyklistiku. Ať se dnes jedná o bio- materiály, nebo stále populárnější nano- materiály, stále se vývoj žene kupředu zběsilým tempem.

Kupříkladu kevlar je materiál, který je zastoupený ve spoustě cyklistických komponent přítomný na pultech snad všech obchodů s vybavením pro jízdní kola a každých pár let se začíná podobně běžně používat zase další a nový polymerní materiál, který najde uplatnění. Vždyť ještě třeba před 10 lety byly uhlíkové kompozity vnímány jako exotická a luxusní záležitost a kevlarové díly byly ještě větší vzácností a proto už samotné názvy těchto materiálů působily nejen na zákazníky jako magické zaklínadlo. Dnes jsou tyto materiály pro nás tak běžné, že se nad nimi nikdo ani nepozastaví a co víc, kovové a zvláště ocelové komponenty začínají působit ve světě špičkových kol jako extravagantní výstřednost hrající do jisté míry na nostalgickou notu pamětníků.

I při lehkém náhledu do tematiky polymerů a kompozitů v cyklistice je jasně patrné, že vývoj nových lehčích a pevnějších materiálů je teprve na svém počátku. Snad nikdo nepochybuje, že polymery a především v podobě kompozitů budou v tomto odvětví nalézat stále větší a větší uplatnění.

Stejně s vývojem samotných materiálů probíhá vývoj technologií jejich výroby a zpracování. Vzhledem k požadavkům některých zákazníků, kteří vyžadují maximální kvalitu a využití možností daných materiálů a nehledí tolik na cenu, lze leckdy pozorovat při vývoji výroby cyklistických komponent stejnou dávku pečlivosti a odhodlání, která byla dosud pozorovatelná jen v odvětvích, jakými je například aviatika a kosmonautika. Není proto divu, že se výrobou dílů jízdních kol postupně začínají zabývat firmy, které se doteď specializovaly na výrobu extrémně lehkých komponent pro letecký průmysl. Příkladem takové firmy je třeba německá společnost Lightweight, která vyrábí jedny z nejexkluzivnějších a nejlehčích diskových, ale i paprskových kol pro jízdní kola na světě a jejíž zakladatelé se věnovali především výrobě kompozitních dílů pro letecké společnosti. Můžeme být tedy zvědaví, co vše přinese budoucnost a kterým směrem bude směřovat další pokrok v odvětví polymerů a kompozitů pro cyklistiku.

Použitá literatura:

1. VAIDYA, Uday. *Composites for Automotive, Truck and Mass Transit*. 1. Lancaster Pennsylvania: DEStech Publications, Inc., 2011. ISBN 978-1-932078-79-4.
2. KOŘÍNEK, Zdeněk. Kompozity. In: *Kompozity - vlákna* [online]. Dostupné z: <http://mujweb.cz/zkorinek/vlakna>
3. HAVEL Miroslav: Všeobecný a základní popis materiálů používaných při výrobě kompozitů. Olomouc, 2005, dostupné na [www: www.havel-composites.com](http://www.havel-composites.com)
4. Buschow, K.H. Jürgen Cahn, Robert W. Flemings, Merton C. Ilshner, Bernhard Kramer, Edward J. Mahajan, Subhash. (2001). *Encyclopedia of Materials - Science and Technology, Volumes 1-11 - Sporting Materials: Bicycle Frames*. Elsevier
5. MATTSON, Jerry. The Bowden Spacelander. *Michigan History Magazine*, 2014(1), 30-34.
6. MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
7. ČECH, Vladimír. Povrchové úpravy vláken pro polymerní kompozity. *MM Průmyslové Spektrum*. 2006(4), 66.
8. Sporting materials: Bicycle frames. *Encyclopedia of materials: science and technology*. New York: Elsevier, 2001, s. 8764-8769. ISBN 0080431526.
9. Aramids. Polymer Science Learning Center: Macrogalleria [online]. [cit. 2016-05-03]. Dostupné z: <http://www.pslc.ws/macrog/aramid.htm>
10. MERA, Hiroshi a Tadahiko TAKATA. High-Performance Fibers. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000 [cit. 2016-05-03]. DOI: 10.1002/14356007.a13_001. ISBN 3527306730.
11. COX, Roy L. Engineered tribological composites: the art of friction material development. Warrendale, Pa.: SAE International, c2012. ISBN 978-076-8034-851.
12. Handbook of tensile properties of textile and technical fibres: The Manufacture, Properties and Applications of High Strength, High Modulus Polyethylene Fibers. Cambridge, UK: Woodhead Publishing in association with the Textile Institute, 2009, s. 435-486. ISBN 9781845693879.
13. Steven M. Kurtz. UHMWPE biomaterials handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement and medical devices. 2nd ed. Amsterdam: Academic, 2009, s. 249-257. ISBN 9780123747211
14. MLEZIVA, Josef. Polyestery, jejich výroba a zpracování. 2. přeprac. a rozš. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1978, S. 344-777. Makromolekulární látky, s. 21.
15. KOŘÍNEK, Zdeněk. Kompozity. In: *Kompozity - matrice* [online]. Dostupné z: <http://mujweb.cz/zkorinek/matrice>

16. MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7
17. HAVEL Miroslav: *Technologie, jejich popis a schémata*. Olomouc, 2005, dostupné na [www: http://www.havel-composites.com/clanky/4-Technologie/76-Technologie-jejich-popis-a-schemata.html](http://www.havel-composites.com/clanky/4-Technologie/76-Technologie-jejich-popis-a-schemata.html)
18. KORÍNEK, Zdeněk. *Kompozity*. In: *Kompozity - technologie* [online]. Dostupné z: mujweb.cz/zkorinek/technologie
19. Velocite: Carbon Fiber [online]. Dostupné z: www.velocite-bikes.com/carbon-fiber.html
20. *Plastic matrix composites with continuous fiber reinforcement*. Washington, D.C.: U.S. Dept. of Defense, 1991. ISBN 9781591241881.
21. ADVANI, Suresh G. *Processing and properties of nanocomposites*. Hackensack, NJ: World Scientific Pub., c2007.
22. R.E. SMALLMAN, A.H.W. NGAN., R.E. Smallman, A.H.W. Ngan. *Physical Metallurgy and Advanced Materials: Bicycles*. 7th ed. Burlington: Elsevier, 2007. ISBN 978-008-0552-866.
23. R.E. SMALLMAN, A.H.W. NGAN., R.E. Smallman, A.H.W. Ngan. *ASM handbook: Bicycling*. 10th editon. Materials Park, Ohio: ASM International, 2015. ISBN 16-150-3827-2.
24. HALLEY, Peter J. a Graeme A. GEORGE. *Chemorheology of polymers: from fundamental principles to reactive processing, Press moulding (preg)*. 10th editon. New York: Cambridge University Press, 2009. ISBN 05-218-0719-0.