

Hodnocení kvality BMC na RPA

Bc. Zuzana Kostíková

Diplomová práce
2017



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Zuzana Kostíková**
Osobní číslo: **T15261**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Hodnocení kvality BMC na RPA**

Zásady pro vypracování:

- 1) Vypracujte literární rešerši na zadané téma
- 2) Připravte směsi reaktoplastických lisovacích hmot
- 3) Navrhněte vhodnou metodu měření na RPA
- 4) Naměřte vybrané charakteristiky
- 5) Vyhodnoňte a diskutujte dosažené výsledky.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- 1) JANČÁŘ, Josef. Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003. ISBN 8021424435.
- 2) KOŘÍNEK, Zdeněk. KOMPOZITY – Ing. Zdenek Korinek, CSc [online]. [cit. 2014-05-17]. Dostupné z: <http://mujweb.cz/zkorinek/>
- 3) EHRENSTEIN, G. W.: Polymerní kompozitní materiály. 1. vyd., Scientia Praha 2009, s. 196. ISBN 978-80-86960-29-6.
- 4) ASTM D7750 – Standard Test Method for Cure Behavior of Thermosetting Resins by Dynamic Mechanical Procedures using an Encapsulated Specimen Rheometer
- 5) Vědecké publikace dostupné v databázích knihovny UTB.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Simona Mrkvičková, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

2. ledna 2017

Termín odevzdání diplomové práce:

10. května 2017

Ve Zlíně dne 1. března 2017



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Kostíková Zuzana

Inženýrství
Obor: polymerů

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 10.5.2017

Kostíková

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydávlečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce se v teoretické části zabývá rozdělením a vlastnostmi kompozitních materiálů, ke kterým se řadí lisovací hmoty tzv. bulk molding compound (BMC). V kapitole o BMC hmotách je uvedeno jejich složení, příprava a zpracování. Pro zpracování reaktoplastických materiálů je důležitý vytvrzovací proces, který je popsán pomocí TTT diagramu. Existuje více způsobů, jak sledovat průběh vytvrzovacího procesu. Pro účely diplomové práce byla vybrána metoda hodnocení na základě změny kroutícího momentu na zařízení Rubber process analyzer (RPA). Cílem praktické části je navrhnout vhodnou měřicí metodu a pomocí ní sledovat vliv chování BMC směsi při různých podmínkách skladování.

Klíčová slova: Bulk molding compound, TTT diagram, RPA

ABSTRACT

In the theoretical part the present dissertation is devoted to a division and a quality of the composite materials where a molding material is essential part of so-called bulk molding compound (BMC). In the chapter about BMC material, there is evident the structure of mentioned material, its preparation and the manufactory. After the manufacturing of a thermosetting materials it is vital a curing process which is described via TTT diagram. More manners of usage, how to observe a running of the curing process, exist. For the purposes of this dissertation the evaluation method based on a change of the torque tried on device Rubber process analyser (RPA) was chosen. The aim of the practical part is to propose appropriate measuring value and via this value observe the influence of BMC mixture conduct in occasion of various storage conditions.

Keywords: Bulk molding compound, TTT diagram, RPA

Chtěla bych velmi poděkovat vedoucí mé diplomové práce Ing. Simoně Mrkvičkové, Ph.D. za poskytování cenných rad a doporučení. Odborné vedení a čas, který mi věnovala při zpracování diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat své rodině za podporu, po dobu mého studia.

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

OBSAH

ÚVOD.....	10
I TEORETICKÁ ČÁST.....	12
1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY	13
1.1 MATRICE.....	14
1.1.1 Kompozitní materiály s polymerní matricí	15
1.2 VÝZTUŽ.....	16
1.2.1 Částicové kompozitní materiály.....	16
1.2.2 Vláknové kompozitní materiály.....	16
1.3 SKELNÁ VLÁKNA.....	17
1.3.1.1 Chemická struktura skla.....	17
1.3.1.2 Výroba skelných vláken.....	18
2 BULK MOLDING COMPOUND (BMC).....	19
2.1 SLOŽENÍ SMĚSI.....	20
2.1.1 Nenasycená polyesterová pryskyřice	20
2.1.2 Skelná vlákna	20
2.1.3 Iniciátor	21
2.1.4 Nevýztužující plnivo	21
2.1.5 Low Profile Additives (LPA).....	22
2.1.6 Separátory	22
2.1.7 Zahušťovadla.....	23
2.2 PŘÍPRAVA SMĚSI.....	23
2.3 ZPRACOVÁNÍ SMĚSI.....	24
2.3.1 Lisování směsi.....	25
2.3.2 Vstřikování směsi.....	26
3 VYTVRZOVÁNÍ.....	27
3.1 VYTVRZOVÁNÍ NENASYCENÝCH POLYESTEROVÝCH PRYSKYŘIC	27
3.2 VYTVRZOVACÍ PROCES.....	29
3.2.1 Vývoj tepla.....	29
3.2.2 Viskozita	30
3.2.3 Smrštění.....	30
3.3 ZNÁZORNĚNÍ PROCESU VYTVRZOVÁNÍ	32
3.4 METODY POUŽÍVANÉ PRO HODNOCENÍ SÍŤOVACÍ REAKCE	33
3.4.1 DSC	33
3.4.2 FTIR	34
3.4.3 DMA	34
3.4.4 Reologické metody.....	35
3.5 NORMOVANÉ ZPŮSOBY HODNOCENÍ LISOVACÍCH HMOT	35
4 ROTAČNÍ REOMETR	37
4.1.1 Lineární viskoelastické funkce ve frekvenční oblasti	37
II PRAKTICKÁ ČÁST	41

5	CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	42
6	MATERIÁLY, ZAŘÍZENÍ A MĚŘÍCÍ METODY	43
6.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	43
6.2	POUŽITÉ ZAŘÍZENÍ	43
6.2.1	Rubber Process Analyzer (RPA)	43
6.3	MĚŘÍCÍ METODY	44
6.3.1	Stanovení tokových vlastností na RPA	44
6.3.2	Stanovení vytvrzovacích charakteristik na RPA	44
6.3.2.1	Vyhodnocované parametry	44
6.4	PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ	45
6.5	POSTUP MĚŘENÍ NA RPA	47
7	VÝSLEDKY A DISKUZE	48
7.1	VYHODNOCENÍ VHODNÉHO POSTUPU PŘÍPRAVY VZORKŮ	48
7.2	VYHODNOCENÍ VLIVU SKLADOVÁNÍ SMĚSI NA VYTVRZOVACÍ PARAMETRY	55
7.3	VÝSLEDKY	56
7.4	VÝSLEDKY TOKOVÝCH VLASTNOSTÍ	77
	ZÁVĚR	81
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	82
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	86
	SEZNAM OBRÁZKŮ	87
	SEZNAM TABULEK	90

ÚVOD

Polymerní materiály jsou často využívány jako náhrada řady přírodních prvků, avšak úspěšné využití polymerních materiálů v inženýrské praxi vedlo k použití kompozitních materiálů. Kompozitní materiály se skládají ze dvou fází. První fáze, která je tvrdší, tužší a pevnější se nazývá výztuž, druhou fází je pojivo výztuže neboli matrice. Charakteristikou kompozitních materiálů je schopnost modifikace vlastností, díky různým možnostem jejich vyztužení. [1] Ke kompozitním materiálům se řadí reaktoplastické lisovací hmoty tzv. Bulk molding compound (BMC). Pro BMC hmoty je v surovém stavu typická lepivá, těstovitá konzistence, díky které je usnadněno dávkování směsi do formy. Směs je tvořena z nenasyčené polyesterové pryskyřice, aditiv a skelné výztuže. [2, 3]

Vzhledem k dobrým vlastnostem nachází BMC široké uplatnění pro řadu aplikací. Vysoká pevnost, nízká hustota, výborná kvalita povrchu, vysoká chemická a tepelná odolnost, všechny tyto charakteristiky činí BMC směsi vhodné pro automobilový průmysl. Od panelů karoserie až po vícefunkční prvky pod kapotou, které se nachází v okolí motoru. Mezi další aplikace se řadí stavebnictví, především na vodojemy, přístupové komory a kryty, nachází BMC uplatnění díky vysoké pevnosti, odolnosti vůči korozi, nehořlavosti a antistatickým vlastnostem. BMC lze použít i na výrobu sanitární keramiky a domácích spotřebičů, využívá se také v elektrickém průmyslu pro schopnost zpomalit vzplanutí. [4]

Pro všechny reaktoplastické materiály je z hlediska zpracování důležitou charakteristikou jejich vytvrzovací proces. Bez znalosti vytvrzovacího procesu konkrétní směsi nelze správně nastavit zpracovatelské podmínky. Pro účely hodnocení se u reaktoplastických matric používá řada metod, nejčastěji diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Tato metoda ovšem není vhodná pro vysoce plněné systémy s obsahem skelných vláken. Proto byla pro účely této diplomové práce vybrána metoda založená na sledování změny kroutícího momentu během vytvrzování na zařízení Rubber process analyser (RPA). Toto zařízení se běžně používá pro charakteristiku dynamických, reologických vlastností elastomerů a jejich směsí. [5]

Praktická část diplomové práce je zaměřena na hodnocení kvality BMC pomocí RPA. BMC směsi jsou často dováženy a skladovány při různých podmínkách. Při zpracování BMC se tak potýkáme s řadou problémů, nejčastěji s různými povrchovými vadami a praskáním. Cílem mé diplomové práce je navrhnout vhodnou metodu hodnocení BMC na

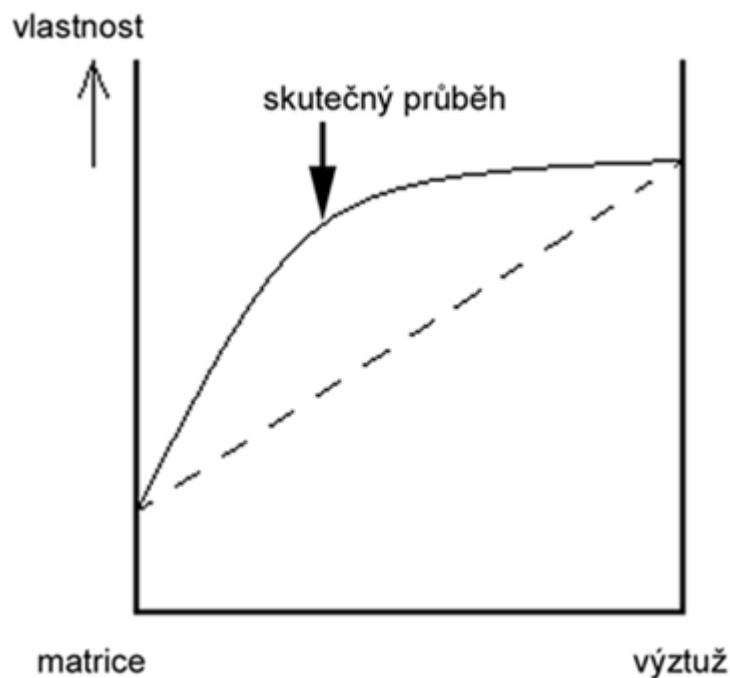
RPA, která by mohla sloužit jako vstupní kontrola při výrobě. A na základě navržené metody sledovat chování směsi při různých podmínkách skladování.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

Kompozitní materiály jsou charakterizovány tím, že se skládají ze dvou fází. Kompozity se skládají z fáze kontinuální (matrice) a fáze diskontinuální (výztuž), přičemž diskontinuální fáze je uspořádána v kontinuální fázi, ta dává kompozitu i vnější tvar. Obě tyto fáze jsou v kompozitním materiálu požadovány, každá z nich plní určitou funkci a má jiné materiálové vlastnosti. Obecně lze říci, že výztuž je mnohem tužší než matrice, se zvyšujícím se množstvím vyztužujícího materiálu, se zvyšuje pevnost kompozitu. Od ostatních běžných materiálů se kompozity liší tím, že jsou nehomogenní a nechovají se jako izotropní, buď se chovají jako ortotropní nebo jako anizotropní. Vhodnou kombinací složek s využitím příslušných výrobních technologií je možné vytvořit nehomogenní anizotropní materiálovou strukturu, která bude odpovídat deformačním a pevnostním požadavkům na příslušné těleso. Při přípravě závisí na typu matrice a výztuže, geometrickém uspořádání a podílu jednotlivých složek, předpokládaném mechanickém zatížení, výrobní technologii a prostředí. [6]

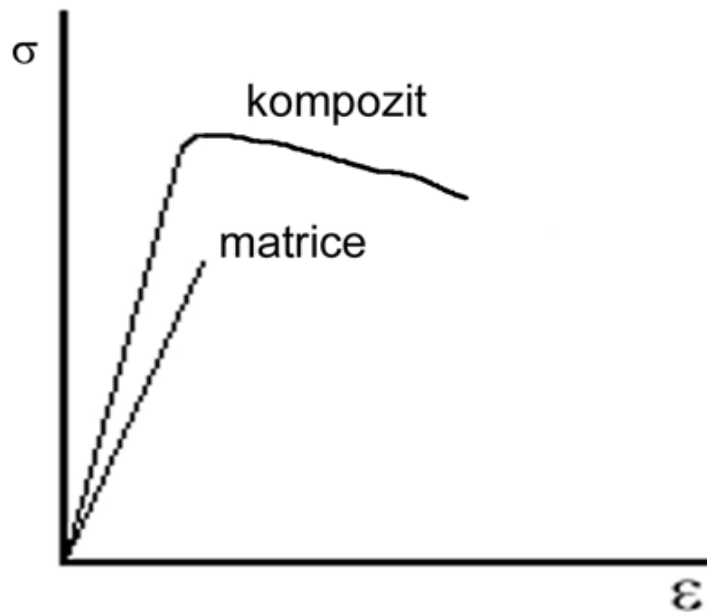
Pro kompozitní materiály je typický tzv. synergismus (Obr. 1), který říká, že vlastnosti kompozitních materiálů jsou lepší, na rozdíl od pouhého poměrného sečtení vlastností jednotlivých složek. [7]



Obr. 1 - Synergické chování složek kompozitního materiálu [7]

Kompozit, který má typické synergické chování je složený z keramické matrice (Al_2O_3) vyztužené keramickými vlákny (SiC).

Samostatné matrice i vlákna bývají velmi křehká, výsledný kompozit je však z jisté míry poddajný, odolný vůči náhlému křehkému porušení (Obr. 2). Poddajnost materiálu je způsobena tím, že rozhraní matrice a vláken zbrzdí šíření lomové trhliny, dochází k odklonu šíření trhliny a vzájemnému tření mezi matricí a vlákny. Kvalita rozhraní matrice a vláken je velmi důležitá z hlediska výsledných vlastností kompozitu. [7]



Obr. 2 – Křehká matrice a kompozit plněný křehkými keramickými vlákny, porovnání tahových diagramů [7]

1.1 Matrice

Hlavním úkolem matrice je dokonalé spojení vyztužujícího materiálu a vytvoření vnějšího tvaru kompozitu. Materiálové vlastnosti vláken a matrice musejí být v souladu, aby bylo dosaženo optimálních vlastností celého kompozitu. Vlastnosti materiálu, ze kterého je matrice vyrobena mohou ovlivnit, jak bude kompozit vyztužen, jeho odolnost proti namáhání a to především když bude vystaven vlhkosti nebo vyšším teplotám. Další důležitou funkcí matrice je převedení namáhání na vlákna a mezi jednotlivými vlákny. Matrice také vytváří celkový vnější povrch kompozitu, dává mu estetický vzhled i barvu. Velmi důležitým požadavkem, který je kladen na matrici, je dobrá adheze k výtuzi.

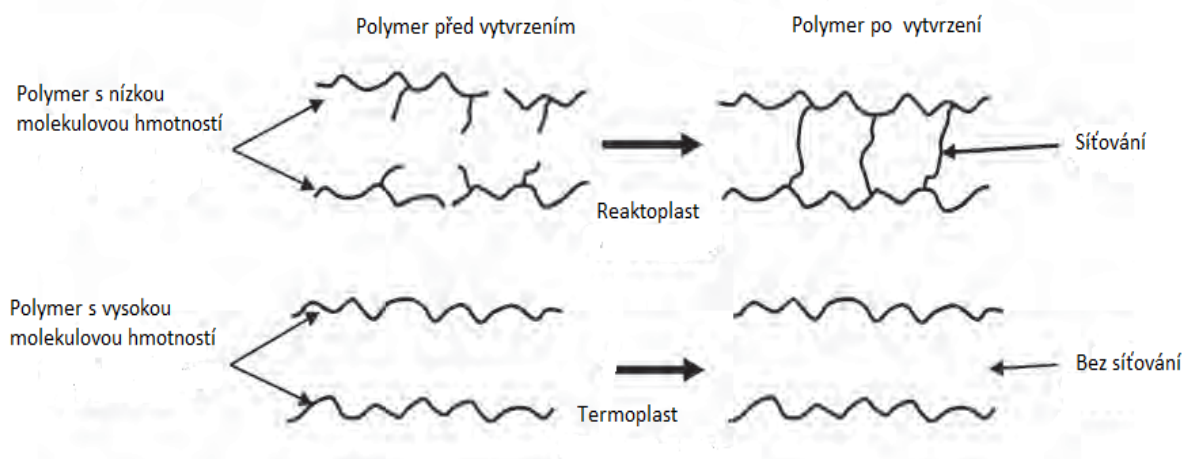
U kompozitních materiálů rozlišuje několik druhů matic: kovovou, keramickou a polymerní. [9]

1.1.1 Kompozitní materiály s polymerní maticí

Polymerní matrice rozdělujeme na termoplastickou a reaktoplastickou (Obr. 3).

Matrice z reaktoplastů jsou nejpoužívanějším typem pro kompozitní materiály. K výhodám jejich použití patří nízká viskozita taveniny, nízká molekulová hmotnost, dobrá dispergace vláken a relativně nízké zpracovatelské teploty. Při zahřívání dochází u reaktoplastů k nevratné chemické změně (vytvrzování), která vede ke vzniku zesítěné struktury. Po vytvrzení jsou reaktoplasty nerozpustné a netavitelné. Pro matrice kompozitních materiálů se nejvíce používají nenasycené polyesterové pryskyřice, epoxidové pryskyřice, fenolické pryskyřice, vinylesterové pryskyřice, metakrylátové pryskyřice a izokyanátové pryskyřice.

Termoplasty jsou materiály s vysokou molekulovou hmotností. Na rozdíl od reaktoplastických matic, nejsou termoplastické matice zesítěny. Jejich struktura je tvořena dlouhými lineárními molekulami, které jsou tvořeny opakováním stejných monomerních jednotek. Vlastnostmi monomerních jednotek je dána pevnost a tuhost matrice. Po roztavení, jsou termoplasty převedeny do tuhého stavu, když dojde k jejich zahřátí na vysokou teplotu, měknou a tečou. Po opětovném ochlazení opět ztuhnou. Pro vyztužení termoplastů se používají krátká, dlouhá i nekonečně dlouhá vlákna. [8, 10]



Obr. 3 – Rozdíl v chování reaktoplastů a termoplastů při zpracování [9]

1.2 Výztuž

Hlavní úlohou výztuže je posílit kompozit vůči mechanickému namáhání. Obvykle výztuž zvyšuje pevnost, tuhost, tepelnou stabilitu a snižuje koeficient teplotní roztažnosti. Jako výztuž se nejčastěji používají částice nebo vlákna (Obr. 4). [11]

1.2.1 Částicové kompozitní materiály

Kompozitní materiály plněné částicemi, jsou materiály, ve kterých jsou částice jednoho nebo více druhů suspendovány v matrici. Částice dělíme na kovové nebo nekovové. Tento typ vyztužujícího materiálu nemá žádný dlouhý rozměr a velikost částic v kompozitu je jen několik mikrometrů i méně. Částice zvyšují odolnost materiálu vůči opotřebení a degradaci, zvyšují tuhost, ale mají malý potenciál pro zvýšení pevnosti. Tuhé částice umístěné v křehkém materiálu matrice slouží jako koncentrátoři napětí, což snižuje pevnost. Další vlastnosti, které částice zlepšují, jsou: tepelná a elektrická vodivost, povrchová tvrdost a v mnoha případech se přidávají ke snížení ceny materiálu. Částice mohou být mnoha tvarů kuličky, destičky, lamely nebo tyčinky. [1, 10]

1.2.2 Vlákňové kompozitní materiály

Vlákna jsou definována svou délkou, která je mnohem větší než jejich příčný průřez. Hlavním úkolem vláken je zvýšit odolnost proti růstu trhlin. Kvůli malému průřezu nejsou přímo použitelné pro technické aplikace, proto se vkládají do matrice, tím dojde ke vzniku vláknového kompozitu. Na výrobu kompozitních materiálů se používají buď kontinuální (dlouhá) nebo diskontinuální (krátká) vlákna.

Kontinuální vlákna jsou v kompozitu uspořádána buď v jednom směru, nebo jsou vzájemně spojena do rohoží a takový kompozit má poté vrstevnatou strukturu. Délka tohoto typu vláken odpovídá velikosti výrobku. Jestliže jsou kontinuální vlákna spojena s matricí v jedné vrstvě, dochází ke vzniku vláknového prepregu, který je předem napuštěn matricí. V takovém prepregu jsou vlákna orientována v jednom směru. Tyto jednosměrné prepregy jsou ve směru vláken velmi silné a tuhé, ale v příčném směru jsou méně pevné a tuhé. Díky tomu jsou prepregy během výrobního procesu naskládány tak, aby byly zajištěny požadované vlastnosti a zlepšila se pevnost.

Krátkovláknové kompozity jsou vyztuženy nespojitými krátkými vlákny, které jsou v kompozitu náhodně orientované. Náhodná orientace vede k problému při zpracování kompozitu. [7, 10, 12]



Obr. 4 – Částicový a vláknový kompozitní materiál [7]

1.3 Skelná vlákna

Kromě existence jiných typů vyztužujících vláken vyrobených např. z uhlíku nebo aramidu, převážná většina všech kompozitních materiálů je v současné době vyztužena pomocí skelných vláken. Jedním z důvodů je nízká cena skelného vlákna ve srovnání s jinými. Nicméně se používají i díky mnoha jiným specifickým vlastnostem jako jsou pevnost v tahu, vysoká chemická odolnost a elektroizolační vlastnosti. Výroba vláken sahá již do doby Egyptanů a Římanů, průmyslová masová produkce je datovaná k roku 1930. V roce 1938 se spojily dvě průkopnické americké společnosti v jednu společnost a poprvé vyrobili skleněná nekonečně dlouhá vlákna. V roce 1940 nastal průlom, vlákna se začala používat na vyztužení kompozitních materiálů určených pro výrobu elektrických zařízení a k vojenským potřebám. [13]

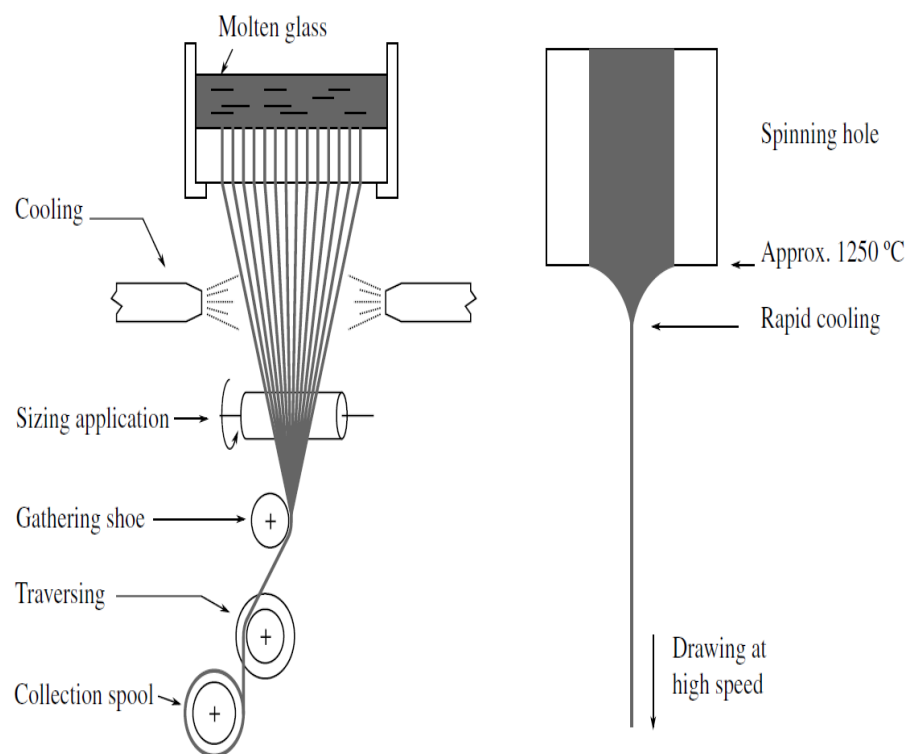
1.3.1.1 Chemická struktura skla

Existují různé druhy skelných vláken, které se používají pro technické aplikace, z nichž každý druh má odlišné chemické složení, které poskytuje jedinečné vlastnosti pro zvláštní účely. Všechny typy mají společné to, že jejich základem je oxid křemičitý SiO_2 , který existuje v jeho čisté formě jako polymer $(\text{SiO}_2)_n$. Oxid křemičitý při vysokých teplotách kolem $2000\text{ }^\circ\text{C}$ měkne a jeho molekuly se mohou volně pohybovat. V případě, že je oxid křemičitý při této teplotě ochlazen velmi rychle, molekuly nejsou schopny tvořit krystalickou strukturu jako v krystalu (krystalická forma oxidu křemičitého). I když je vyvinuta

trojrozměrná síť, struktura skla je amorfní (nekrystalická) bez orientace a izotropních vlastností. Vysoká pracovní teplota oxidu křemičitého je velkou nevýhodou. Proto se do skla zavádějí i jiné oxidy s cílem upravit strukturu sítě, tak snížit pracovní teplotu a poskytnou další charakteristiky pro speciální aplikace. [13]

1.3.1.2 Výroba skelných vláken

Skelná vlákna se vyrábějí procesem tažení, jak je znázorněno na Obr. 5. Pec, do které se průběžně přidávají suroviny, produkuje roztavené sklo při teplotě 1400-1700 °C, tavenina je pod neustálým dohledem, aby bylo zajištěno správné složení. Při viskozitě taveniny skla mezi 60 a 100 Pa·s tavenina proudí do elektricky vyhřívaného pouzdra ze slitiny rhodia a platiny, které je ve své základně tvořeno velkým množstvím otvorů (200-400). Skleněné kapky jdoucí z každého otvoru jsou ze strany taženy do jednoho vlákna. Tažení probíhá rychlostí až 50 m/s, průměr výsledného vlákna je kolem 5-20 μm a závisí na velikosti otvorů pouzdra, viskozitě taveniny skla a rychlosti tažení vlákna. Díky malému průměru otvoru je vlákno rychle ochlazováno, čímž se zmrazí vnitřní molekulární struktura, což má za následek výrazně vyšší modul a chemickou odolnost. Nekonečná vlákna se pak dále chladí vodou. [13]



Obr. 5 – Proces výroby skla [13]

2 BULK MOLDING COMPOUND (BMC)

Jedná se o reaktoplastické lisovací hmoty, které jsou také označovány jako premixy nebo těstovité hmoty tzv. Dough molding compound. Jde o druhy lisovacích hmot, které byly vyvinuty po druhé světové válce. Vytvořením nových druhů lisovacích hmot došlo k širšímu uplatnění reaktoplastů. Jako první byla BMC směs vyrobena v USA mezi rokem 1945 – 1950, v roce 1955 byla jejich výroba zahájena i v Evropě. BMC se nejčastěji vyrábí z nenasycené polyesterové pryskyřice, existují však i směsi vyrobené z epoxidové pryskyřice. BMC se od běžných pryskyřic liší převážně tím, že v surovém stavu má těstovitou konzistenci, která je typická pro již zmíněné polyesterové pryskyřice, dále se liší způsobem přípravy a přítomností krátkých skelných vláken. V současné době můžeme BMC směsi koupit od mnoha komerčních výrobců. Tyto směsi se dají kromě lisování zpracovávat i vstřikováním. BMC se uplatňují především na výrobky, které jsou náročné na zvýšenou teplotu, odolnost, nehořlavost, nízké smrštění a vyžadují dobré povrchové vlastnosti. Nejvíce se s BMC můžeme setkat v elektrotechnickém průmyslu, kvůli jejich dobrým elektrickým vlastnostem. Našli uplatnění i v řadě dalších oblastí díky rychlému vytvrzování, možnosti vyrobit vylisky velkých rozměrů, samozhášivosti a velké chemické odolnosti. Mezi jejich nevýhody patří zejména kratší skladovací doba a zápach, který se uvolňuje. Surová BMC směs je znázorněna na Obr. 6. [14, 15]



Obr. 6 – BMC směs v surovém stavu [16]

2.1 Složení směsi

BMC směsi se skládají z několika složek, které slouží k dosažení požadovaných vlastností. Základní složkou je matrice, která je nejčastěji tvořena z nenasyčené polyesterové pryskyřice. Důležitou složkou je vyztužující plnivo, krátká skelná vlákna. Tato vlákna jsou rozmístěna velmi nehomogenně, to vede k horší manipulaci se směsí při zpracování. Dále je tvořena nevyztužujícím plnivem, iniciátorem, zahušťovadlem, inhibítorem a separátorem. Také se mohou přidávat pigmenty a další modifikátory vlastností. Všechny zmíněné složky jsou nezbytné pro dobré vlastnosti a správnou funkci směsí. [14]

2.1.1 Nenasyčená polyesterová pryskyřice

Nenasycené polyesterové pryskyřice jsou produkty vznikající polyesterifikací nenasyčených dikarboxylových kyselin nebo jejich anhydridů s dioly. Pro výrobu nenasyčených polyesterů má nejvyšší význam kyselina fumarová, z anhydridů maleinanhydrid z diolů etylenglykol nebo propylenglykol. Polyesterifikace se provádí v tavenině při teplotě asi 180-210 °C, po dobu několika hodin. Po ukončení reakce se polyester ochladí na 90 °C a rozpustí v monomeru, nejčastěji ve styrenu. Produktem je tedy kapalná nenasyčená polyesterová pryskyřice charakteristického zápachu. Styren je zde velmi výhodným monomermem, umožňuje střídání jednotek díky nulovému kopolymeračnímu parametru ke kyselině maleinové.

Tyto systémy vykazují snadnou manipulaci s roztokem při zpracování, přidáním iniciátorů polymerace i snadné vytvrzování a dobré vlastnosti vytvrzeného produktu. Při vytvrzování dochází ke kopolymerační reakci díky nenasyčenému polyesteru a reaktivnímu nenasyčenému monomeru, kdy jsou řetězce pryskyřice spojovány styrenovými můstky. Na místo původních dvojných vazeb vnikají vazby jednoduché. Jako iniciátor se volí organické peroxidy, při teplotách nad 80 °C se jako iniciátor volí dibenzoylperoxid. Při vytvrzování za nižší teploty se k iniciátoru přidává urychlovač např. kobaltnaté soli organických kyselin. [17]

2.1.2 Skelná vlákna

BMC směsi jsou tvořeny krátkými skelnými vlákny, které se vyrábí buď řezáním kontinuálních vláken nebo pramenců na krátké délky, typicky 1, 3, 6, 12, 25 nebo 50 mm. Vlákna do BMC směsí jsou řezána na stejné délky, což usnadňuje výrobu. Vlákna použitá do BMC mohou být dlouhá až 25 mm, běžněji se však jejich délka pohybuje v rozmezí 3-13 mm,

jejich obsah je v rozsahu 20-60 %. Krátká vlákna vykazují velmi vysokou pevnost. Sekaná skelná vlákna o délce 6 mm můžeme vidět na obr. 7. [13, 18]



Obr. 7 – Sekaná skelná vlákna [19]

2.1.3 Iniciátor

Nejběžněji používaným iniciátorem při výrobě BMC směsí je dibenzoylperoxid, který se vyznačuje rychlým nárůstem reaktivity v malém teplotním intervalu. Dibenzoylperoxid je stabilní při 60 °C a při jeho použití dochází k poměrně rychlému vytvrzování při 70 °C. Dalším iniciátorem, který se používá, je di-terc-butylperoxid. Výhodou tohoto peroxidu je jeho stabilita při 90 °C, nevýhodou je však jeho těkavost při teplotách nad 160 °C. [14]

2.1.4 Nevytuzující plnivo

BMC směsi obsahují 25-75 hm. % práškových anorganických plniv jako např. uhličitán vápenatý, mastek, slída nebo oxid hlinitý. Přítomnost těchto plniv je v BMC směsi nezbytná, protože zmenšují smrštění, zabraňují vzniku trhlin a prasklin ve výliscích, zlepšují povrch výlisku, zvyšují tuhost a tvrdost vytvrzeného materiálu, zmenšují nasákavost a hořlavost, především slouží ke snížení ceny výrobku.

Nejpoužívanějším plnivem v BMC směsích a všech polymerních materiálech je CaCO_3 , který se získává z vápence. Použití mletého vápence neustále narůstá, převážně ve formě nano/mikročástic s rozmanitou velikostí. Vápenec se používá z důvodu jeho nízké ceny, snadného získání a zdravotní nezávadnosti. Abychom získali vápenec požadovaných vlastností, je nutné jej po těžbě upravit mletím, praním, plavením a separací. Jestliže chceme

získat vápenec o vysoké čistotě, musíme ho připravit synteticky. Syntetický se připraví tak, že nejdříve dochází k pálení CaCO_3 , za vzniku CaO . Poté se hasí, za vzniku Ca(OH)_2 , čímž dojde k uvolnění oxidu uhličitého, který se použije ke srážení. Vzniklý Ca(OH)_2 se dále plaví, tím se dosáhne vysoké čistoty a uvolní se nečistoty. Nastavením vhodné rychlosti srážení a míchání, lze dosáhnout požadované velikosti částic. [14, 20, 21]

2.1.5 Low Profile Additives (LPA)

U BMC směsí dochází ke smrštění 7-10 %, které způsobuje různé deformace, jako vnitřní pnutí, praskliny nebo zvlněné povrchy. Proto se do směsí přidávají LPA, jejich přidávkem lze dosáhnout nízkého až nulového smrštění. Ke smrštění může docházet jak v průběhu vytvrzování, kdy dojde ke zvýšení teploty nebo naopak při chlazení, po skončení vytvrzování. K LPA aditivům řadíme polyvinylacetát, akrylové kopolymery, kopolymery styrenu nebo polyvinylchlorid. Avšak nejpoužívanějším je polyvinylacetát, ke snížení smrštění dochází přidávkem malého množství 3-5 %. Vytvrzovací rychlost klesá, s nárůstem molekulové hmotnosti těchto LPA přísad, které způsobují vznik zapletenin. Plastikační účinek se snižuje s rostoucí molekulovou hmotností, přidavek malého množství těchto přísad vede k lepší manipulaci ze směsí při nižší vytvrzovací teplotě. [13, 22]

2.1.6 Separátory

Separátory jsou přísady, které se používají pro lepší uvolňování hotového výrobku z formy. Rozlišujeme dva typy separačních činidel: vnější separační činidla a vnitřní separační činidla.

Vnější separační činidla se aplikují přímo na formy, tím se zvyšuje výrobní čas. Kromě toho vnější separační činidlo obklopí celý povrch formy, z toho důvodu se forma musí pravidelně čistit. Použití tohoto typu je tedy nákladné a časově náročné.

Vnitřní separační činidla se do směsi přidávají při její přípravě, nemusejí se tedy přidávat při procesu lisování a nemusí probíhat čištění formy. Snižuje se výrobní čas a jejich použití není tak nákladné. Mezi nejpoužívanější vnitřní separační činidla patří např. kovová mýdla, aminy, amidy nebo stearát zinečnatý. Stearát zinečnatý působí ve směsi tak, že putuje k povrchu BMC směsi, čímž se dostane do styku s formou a způsobí dostatečné promazání pro snadnější uvolnění. Mezi kapalnými systémy patří soli zinku, fosfátové estery a vyšší aminy mastných kyselin. [22]

2.1.7 Zahušťovadla

Nezbytnou přísadou BMC směsi jsou zahušťovadla, která zpočátku udržují nízkou viskozitu polyesterové pryskyřice, ale v průběhu zrání reagují s nenasycenými polyestery, čímž dojde ke zvýšení jejich viskozity a molekulové hmotnosti. Díky tomu se směs po určité době stává nelepivou a lze s ní manipulovat v průběhu lisování. Jako zahušťovadla se používají oxidy kovů z 2. skupiny v periodické soustavě prvků, ty se do směsi přidávají ve formě suspenzí. [23]

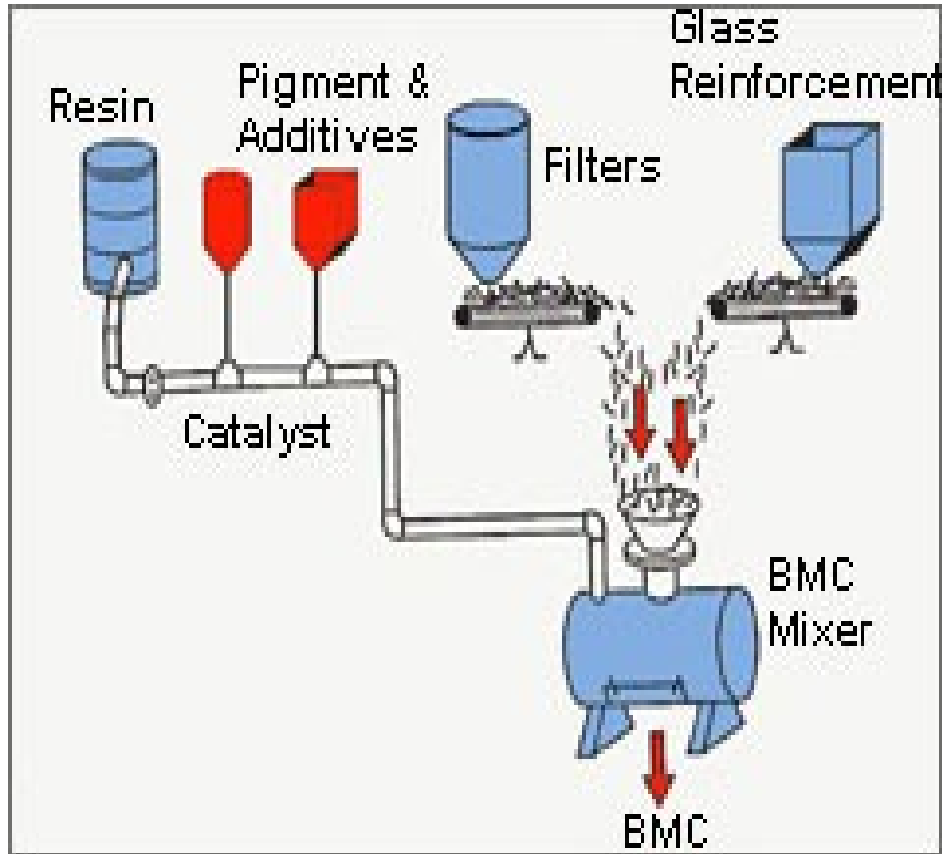
2.2 Příprava směsi

Homogenizace jednotlivých složek je důležitou operací, pro dosažení požadované konzistence BMC směsi. Pryskyřičné směsi se obvykle připravují pomocí dvouramenného mixéru nebo kontinuálního mísiče. Míchací proces je velmi důležitý a slouží k rovnoměrnému rozptýlení přísad v základním polymeru. Při procesu míchání se uplatňují velké smykové síly. V případě BMC směsi se jako první smíchá polyesterová pryskyřice s iniciátorem. Po důkladném rozptýlení přidaného iniciátoru v pryskyřici se přidává zbytek přísad, přidáním plniva vznikne pasta. Plnivo se přidává přímo do pryskyřice, která je umístěná v nádrži, zváží se a vloží do mísící nádrže, ve které je umístěno míchadlo pro lepší homogenitu směsi. Některé systémy používají násypky, které přenášejí plnivo pomocí nakloněné roviny do mísící nádrže za neustálého promíchávání směsi. Míchání by mělo pokračovat, dokud směs nedosáhne předem stanovené teploty, asi 38 °C. Jedna hřídel mixéru, pro přípravu BMC směsi je obvykle označována jako rozpouštěcí nebo dispergační. Průměr čepele by měla být přibližně třetina průměru mísící nádrže, pro rychlejší a lepší disperzi jednotlivých komponent. V případě, že má být směs zahuštěná, přidává se spolu s plnivem i zahušťovadlo. Skelná vlákna se přidávají do vzniklé pasty. Správné zamíchání skelných vláken do směsi je velmi důležité, nadměrné promíchání může vlákna poškodit, zatímco nedostatečné může vést ke zhoršení tokových vlastností pryskyřice. Po přidání skelných vláken se BMC směs nechává jeden den odležet. Zahuštěné směsi se poté vloží do temperovaného prostředí, k dokončení zrání směsi. Zrání je dáno povahou polyesterové pryskyřice, druhem a množstvím použitého zahušťovadla a teplotou prostředí, která bývá udržována v rozmezí 32-41 °C. Doba zrání směsi se pohybuje od několika dnů do několika týdnů.

Také se pro míchání mohou používat turbínové nebo lopatkové mixéry. U lopatkových mixérů jsou dvě míchací ramena s lopatkami, které se pohybují v blízkosti stěn nádoby a přitom se otáčejí kolem vlastní osy.

Takto připravená směs se poté pomocí vakua balí do speciálních pytlů. Balí se to proto, aby během přepravy a skladování nedošlo ke změně vlastností, v důsledku unikání styrenu.

Na Obr. 8 můžeme vidět možnou přípravu BMC směsi. [17, 24]



Obr. 8 – Příprava BMC směsi [25]

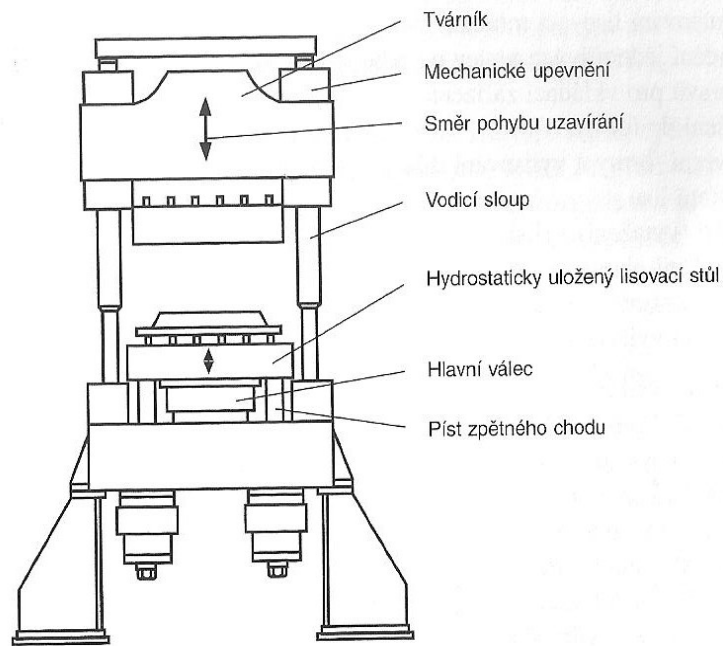
2.3 Zpracování směsi

Každý materiál, aby byl užitečný, by měl být schopen převést se do takového stavu, ve kterém bude použitelný pro řadu aplikací. Kromě vlastností a ceny nás tedy zajímá také zpracovatelnost daného materiálu. BMC směsi jsou lepkavé s těstovitou konzistencí, což umožňuje jejich dávkování do otevřené formy. Z toho důvodu je jejich hlavním způsobem zpracování lisování, ale lze je zpracovat i pomocí vstřikování. Lisování směsí umožňuje do značné míry automatizovaný a rychlý proces se středně vysokou složitostí. Touto metodou se vyrábí mnoho dílů pro automobilový průmysl, součástky klimatizace a elektrických komponentů. [14, 26]

2.3.1 Lisování směsi

Pro lisování se používají hydraulické lisy s krátkým zdvihem (Obr. 9), u kterých je tvárník oddělen od lisovacího stolu. Důležitou součástí jsou také lisovací nástroje, tedy ocelové formy. Povrch forem je pochromován a leštěn, z důvodu dosažení kvalitního výlisku. Vytvrzovací reakce probíhá za pomoci tepla, které je přiváděno zvenčí, proto bývají lisy vyhřívány elektricky, olejem nebo parou. Tento lis pracuje na principu pohybu horního tvárníku dolů, po tomto pohybu se ve spodní poloze pevně uchytí k vodícím sloupkům. S upevňováním současně probíhá i vyrovnání roviny pracovního stolu s rovinou tvárníku. U lisovacího procesu se musí dodržet rovinnost lisovacího stolu 0,025 mm na úhlopříčku. Rychlost lisovacího tvárníku lze řídit do max. 60 mm/s. Uprostřed a na okrajích formy jsou umístěny tlakové snímače, kterými lze kontrolovat vytvrzovací proces. Po vycentrování probíhá lisovací proces.

Navážená BMC směs je umístěna do dutiny formy, která se poté uzavře, dojde ke stlačení směsi a následnému vytvarování. Lisovací tlak se pohybuje mezi 3,5 až 35 MPa, závisí to na složení směsi. Vyšší lisovací tlaky potřebují směsi s vyšším obsahem plniva nebo skelné výztuže. Podle složení se lisovací teploty pohybují v rozmezí 130-160 °C. Tvarovací rychlost je nutno uzpůsobit tak, aby nedošlo k poškození skelných vláken. Viskozita směsi se obvykle pohybuje v rozmezí mezi 20-150 $mPa \cdot s$. Jakmile dojde k vyplnění volného prostoru formy, začne působit lisovací tlak, který je udržován až do konce lisování. Lisování probíhá zpravidla 1 až 4 minuty. [27]



Obr. 9 – Hydraulický lis s krátkým zdvihem [27]

2.3.2 Vstřikování směsi

BMC směsi se dají zpracovávat také pomocí vstřikování. Vstřikovací stroj se skládá z pístového nebo šnekového zařízení, které jsou spolu s komorou udržovány při nižší teplotě. Po vstřiknutí BMC směsi do formy dojde k jejímu vytvrzení za pomoci teploty a tlaku. Musí být dodržovány přesné teploty a doba setrvání materiálu ve formě, aby se zabránilo vnitřnímu pnutí v důsledku nedotvrzení. Vstřikovací teploty se pohybují do 180 °C. Vstřikováním lze vyrobit řadu výrobků, jako reflektory světlometů pro osobní automobily, skříně na pojistky, spínací skříně a jiné elektrotechnické díly, které musí mít tvarovou stálost za tepla a elektroizolační vlastnosti. [27]

3 VYTVRZOVÁNÍ

Při procesu vytvrzování dochází u pryskyřice k určité změně, kapalná pryskyřice se přemění, za vzniku pevné hmoty. Pryskyřice již není rozpustná v rozpouštědlech, tzn., že se nedá zpracovávat jako tekutá hmota. Důležitým znakem tohoto procesu je doba gelace. Doba gelace je dle normy ČSN ISO 2535 definována jako čas, který uplyne od ukončení přidávání iniciátoru k pryskyřici do okamžiku, kdy pryskyřice dosáhne viskozity $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Doba gelace se zjišťuje měřením času, který je potřebný k tomu, aby daná směs dosáhla požadované viskozity. Dalším důležitým znakem je bod gelace, neboli stav, při kterém dochází ke vzniku první molekuly s nekonečně vysokou molekulovou hmotností. K bodu gelace dochází při různém stupni konverze, to je odvozeno od typu pryskyřice. Pryskyřice, které jsou vytvrzované adiční nebo polykondenzační reakcí, dosáhnou v bodě gelace vysoký stupeň konverze, který může být v rozmezí 30-60%. Naopak u pryskyřic, které jsou vytvrzené polymerací, dosahují v bodě gelace nižší stupeň konverze, pod 20%.

Adiční reakcí dochází k vytvrzování postupnou reakcí funkčních skupin podle stechiometrického poměru. K bodu gelace dojde tím dříve, čím jsou jednotlivé složky vícefunkční. Jestliže má molekula velké množství vazebných míst, tím více vazeb vznikne s ostatními molekulami a tím více se síť vznikající při vytvrzování přestává hýbat.

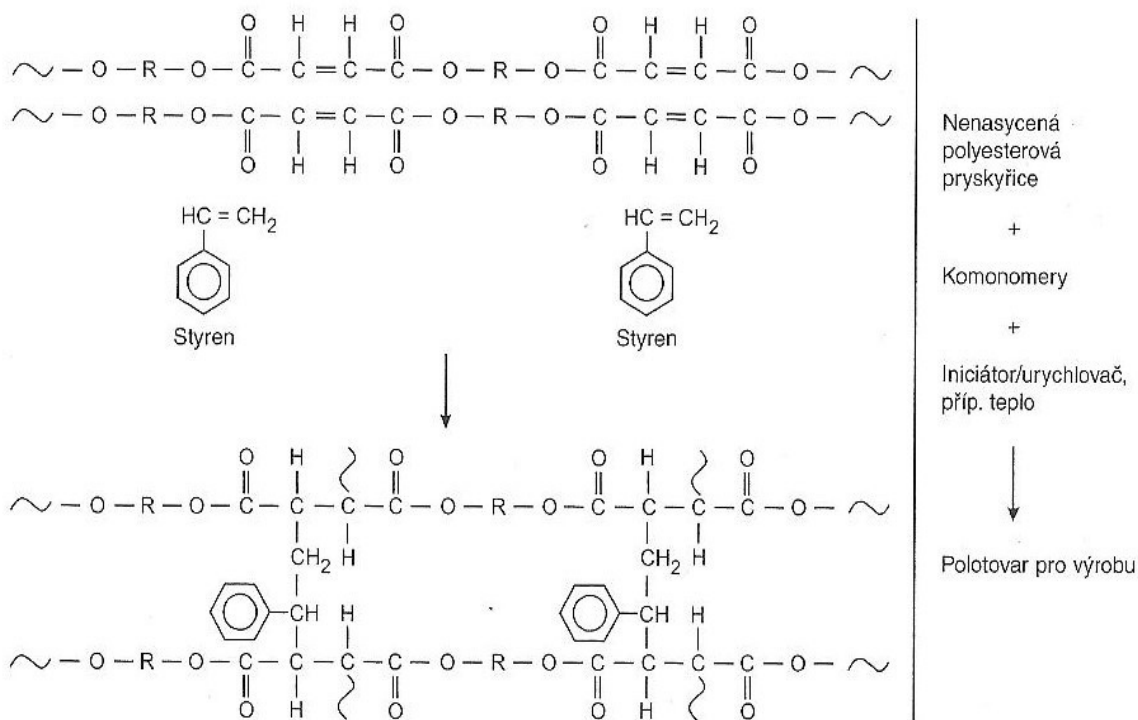
U polymeračního typu vytvrzování se každá molekula stává vysokofunkční, protože zde působí jako nosič velkého množství dvojných vazeb. Dosahuje se zde nižší pohyblivosti sítě při nižším stupni konverze, protože dochází ke spojování velkého množství dvojných vazeb, v důsledku velmi dlouhého radikálového řetězce. [27, 29]

3.1 Vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic

Polyestery jsou široce používány jako laminovací pryskyřice. Předpolymery pro tyto zesíťené materiály jsou bledě žluté kapaliny s relativně nízkou molekulovou hmotností, typicky asi 2000. Jsou připraveny v jednom kroku polymeračního procesu z glykolu, typicky 1,2-propylen glykolu (1,2-propandiolu). Spolu s nasyčenou a nenasycenou kyselinou dikarboxylovou. Nenasycená kyselina poskytuje místa pro zesíťení, zatímco jsou přítomny nasyčené kyseliny, které účinně omezují počet bodů pro zesíťení. Účinkem omezení těchto míst je snížení křehkosti vytvrzené pryskyřice. Existuje mnoho monomerů, které lze použít v základně polyesterového prepolymeru. Nicméně typickými monomery jsou 1,2-propandiol, jak je již zmíněno výše, s kyselinou maleinovou (obvykle přidávanou jako

anhydrid) se nejprve získávají místa nenasycení a kyselina ftalová (znovu se obvykle přidává anhydrid), zde působí jako modifikátor. Jsou tedy přítomny dva druhy dikarboxylových kyselin. Při přípravě nenasycených polyesterových pryskyřic z dikarboxylových kyselin dochází k dvoustupňové reakci. V prvním stupni dochází ke společnému míchání diolu, nenasycené kyseliny a nasycené kyseliny za zvýšené teploty, obvykle 150-200 °C. K získání předpolymeru s přijatelnou relativní molekulovou hmotností probíhá polymerační reakce několik hodin. Při přípravě předpolymeru se do směsi přidává reaktivní ředidlo, což bývá zpravidla styren (monomer), spolu s příslušným radikálovým iniciátorem.

V druhém stupni dochází k síťovací reakci s tímto monomerem a to exotermní radikálovou kopolymerací za využití dvojných vazeb. Tato vytvrzovací reakce může probíhat buď při zvýšené teplotě, nebo za atmosférických podmínek po dobu několika minut až několika hodin. Jestliže reakce probíhá při vyšších teplotách, používají se jako iniciátory peroxidy, které se tepelně rozkládají, aby se vytvořily volné radikály. Nejvíce využívaným peroxidem je dibenzoylperoxid. Vzniklé volné radikály jsou schopné otevřít dvojnou vazbu, která může dále reagovat. Síťovací reakci nenasycených polyesterových pryskyřic můžeme vidět na Obr. 10. [19, 28]



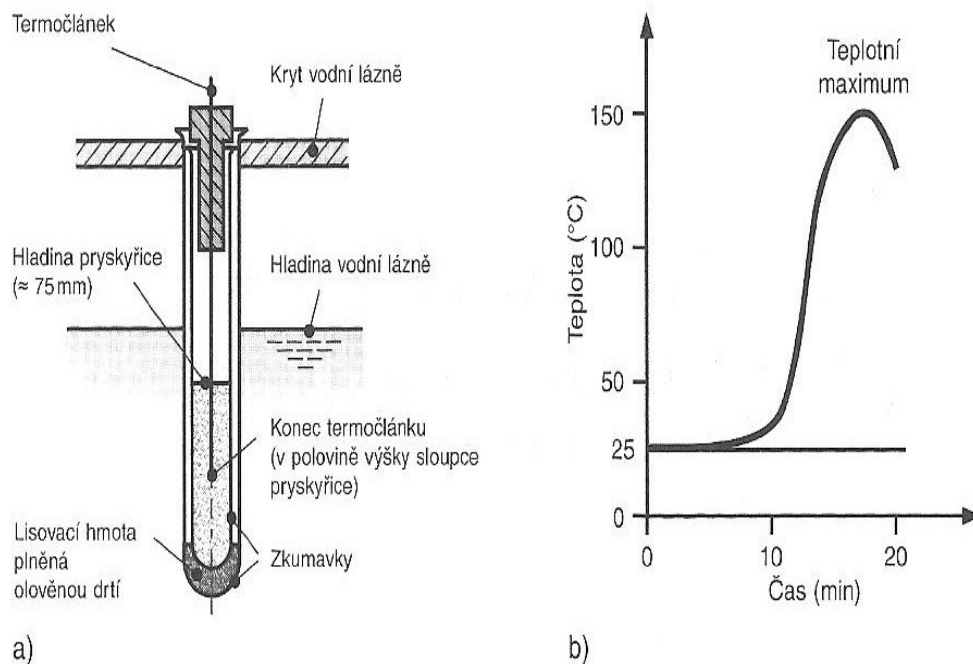
Obr. 10 – Síťovací reakce nenasycených polyesterových pryskyřic [27]

3.2 Vytvrzovací proces

Vytvrzováním dochází ke vzniku trojrozměrné zesíťované hmoty, s tímto procesem je spojen i vývoj tepla, zvýšení viskozity a smrštění.

3.2.1 Vývoj tepla

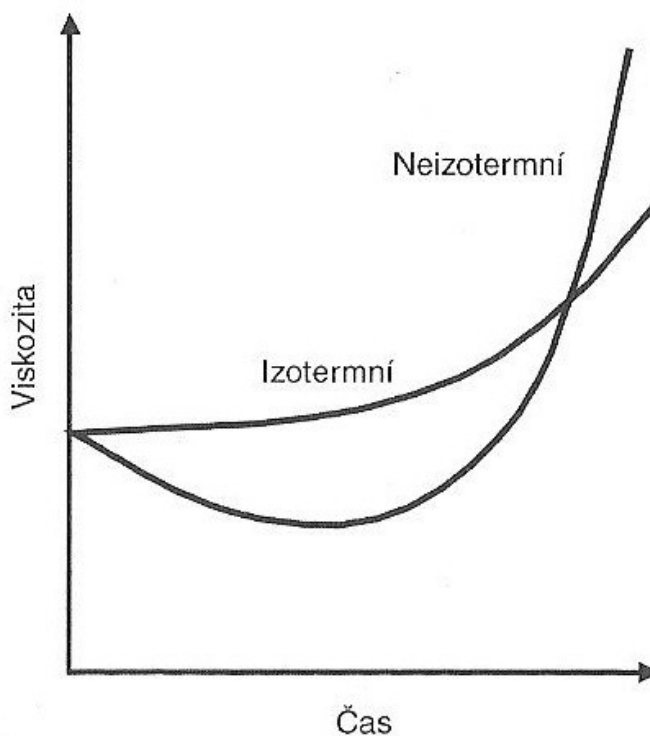
Vývoj tepla nastává, když dojde k vytvoření chemické vazby mezi molekulami výchozích materiálů. Nárůst teploty pryskyřice v průběhu vytvrzování při pokojové teplotě můžeme vidět na Obr. 11. Je zde znázorněna zkumavka, která je naplněná určitým množstvím pryskyřice. Po naplnění pryskyřicí je zkumavka vložena do vodní lázně o teplotě 25 °C. Poté se pomocí termočlánu zjišťuje závislost teploty na čase, kdy výchozím bodem na této křivce je čas, při kterém dochází k polymeraci neboli čas, kdy dojde ke smísení iniciátoru, pryskyřice a urychlovače. Vytvrzování je urychlováno se stoupající teplotou. Ke konci procesu vytvrzování, vzniká méně reakčního tepla, díky tomu nedochází ke zreagování všech dvojných vazeb, reakce poté probíhá velmi pomalu, přičemž k úplnému vytvrzení dojde až po dalším zahřátí. Výše popsaná závislost je u všech pryskyřic podobná, množství tepla je ovlivněno druhem pryskyřice, použitými monomery, množstvím a druhem použitého katalyzátoru a urychlovačem, obsahem plniv a výztuží a také teplotou okolí. [27]



Obr. 11 – Určování nárůstu teploty v průběhu vytvrzování [27]

3.2.2 Viskozita

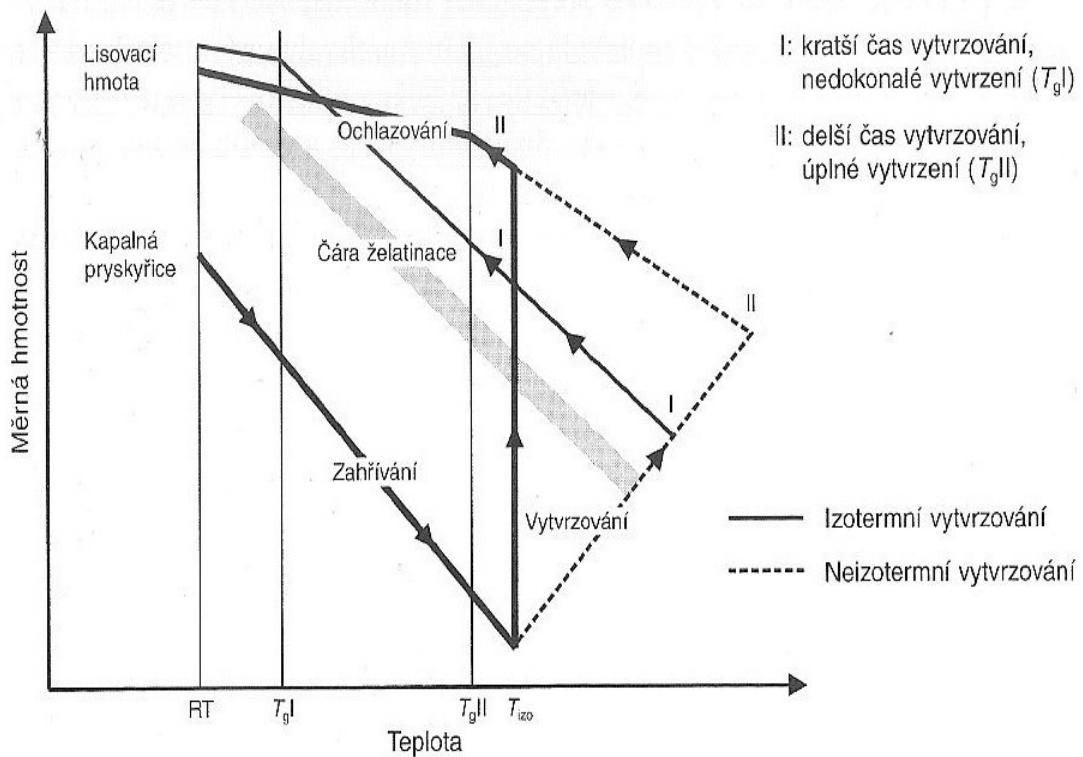
Jak již bylo zmíněno tím, že dochází ke vzniku vazeb mezi molekulami pryskyřice a komonomeru, se směs mění z tekuté na pevnou hmotu. V průběhu izotermního vytvrzování dochází k exponenciálnímu nárůstu viskozity. Jestliže se teplo, které se uvolní, nebude odvádět, dojde k tomu, že viskozita nejprve poklesne a poté bude rychle narůstat. V praxi lze tuto vlastnost využít např. v případě ručního kladení, kdy mohou uniknout vzduchové bubliny, které vznikají v průběhu míchání. Izotermní průběh se měří na rotačním viskozimetru, při vhodné teplotě. Na Obr. 12 můžeme vidět závislost viskozity na čase při izotermním a neizotermním průběhu. [27]



Obr. 12 – Izotermní a neizotermní průběh [27]

3.2.3 Smrštění

Ke smrštění dochází z chemických i fyzikálních důvodů. Smrštění je tedy způsobeno fázovou změnou, kdy se změní kapalina na pevnou hmotu, díky této vlastnosti také dochází ke zvýšení měrné hmotnosti (Obr. 13). Zahříváním kapalné reakční směsi se však nejdříve zvětší objem.



Obr. 13 – Změna měrného objemu pryskyřice v průběhu vytvrzování, při zvýšené teplotě [27]

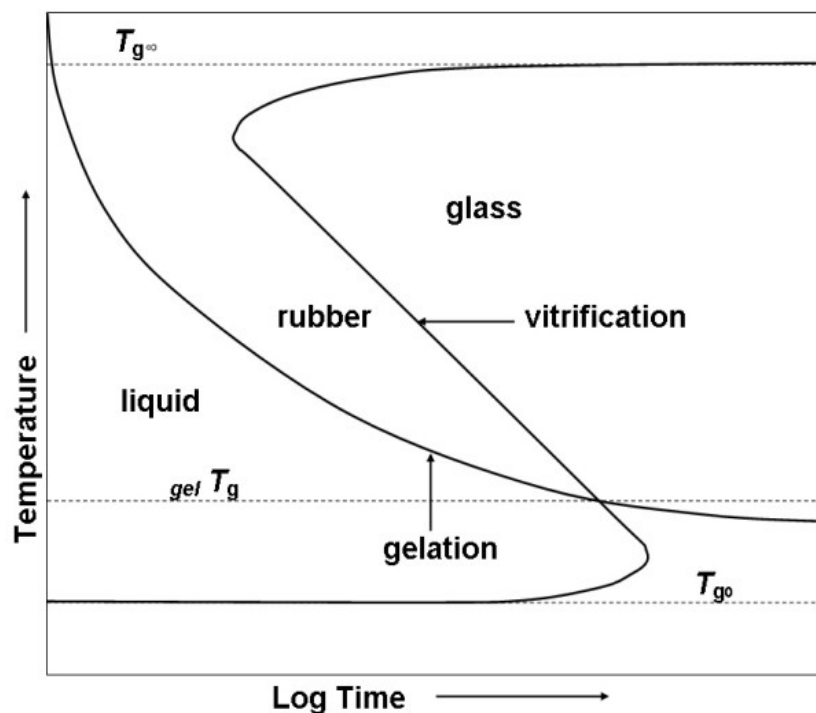
Jestliže bude probíhat izotermní vytvrzování (plná svislá čára), dojde ke zvětšení měrné hmotnosti, v důsledku spojování vazeb. Při ochlazování pryskyřice se zmenšuje objem, méně vytvrzená pryskyřice (I) však zůstává v kaučukovitém stavu, vzhledem k nižší teplotě skelného přechodu. Úplně vytvrzená pryskyřice (II) má vysokou teplotu skelného přechodu, kterou po ochlazení překračuje, ke změně měrné hmotnosti dojde až ve skelném stavu.

V případě neizotermního vytvrzování (přerušované čáry), přírůstek měrné hmotnosti, ke kterému dojde při zesíťování, začne působit proti poklesu měrné hmotnosti, který vzniká zahříváním. Ke snížení smrštění dojde pod čarou želatinace (kapalná fáze). Jestliže bude vytvrzování probíhat ve fázi želatinace nebo v pevné fázi, dojde ke zvýšení vnitřního pnutí. [27]

3.3 Znázornění procesu vytvrzování

Chování pryskyřice v průběhu vytvrzování nám zobrazuje rovnovážný diagram závislosti času na teplotě tzv. TTT diagram (Time-Temperature-Transition). TTT diagram (Obr. 14) znázorňuje, v jakém stupni se nachází pryskyřice, v určitém čase a teplotě. Křivka TTT diagramu je při dané teplotě vedena zleva doprava. Tato křivka odpovídá izotermnímu vytvrzování. Také jsou zde zobrazeny teploty skelného přechodu systému v určitých fázích, pro pryskyřice jsou důležité tři charakteristické teploty jako: teplota počátku skelného přechodu nevytvrzené pryskyřice (T_{g_0}), teplota skelného přechodu gelu pryskyřice ($T_{g_{gel}}$) a konečná teplota skelného přechodu (T_{g_∞}). Konečné teploty skelného přechodu je dosaženo pouze tehdy, dojde-li k úplnému vytvrzení materiálu. Teplota skelného přechodu se při zkoušce pryskyřice mění podle stupně vytvrzení systému a podle toho, jak je v důsledku vzniku sítě omezen pohyb molekul.

Gelovatění a vitrifikace jsou nejdůležitějšími změnami, kterými materiál při vytvrzování prochází. Teplota skelného přechodu nezesíťovaného systému je často mnohem nižší než teplota okolí. Tato teplota se označuje T_{g_0} a pod ní není vytvrzování prakticky možné, protože jsou zde silně ovlivněny difúzní pochody jednotlivých složek. Pryskyřice tedy zůstává ve výchozím nevytvrzeném neboli sklovitém stavu, tento stav se označuje názvem sol. Nad T_{g_0} je pryskyřice stále ve výchozím kapalném stavu. Při zahřívání na velmi malou teplotu ($<T_{g_{gel}}$) dojde pouze k minimálnímu vytvrzení a jakmile dojde k překročení křivky zesklennění, systém zamrzne, bez předchozího zgelovatění. Nedojde tedy ke vzniku sítě a oblast sklovitého stavu ztuhne. Při teplotách nižších než je $T_{g_{gel}}$ dochází nejprve k vitrifikaci než ke gelaci. Při vyšších zpracovatelských teplotách dochází ke vzniku gelu, další zpracování v tomto teplotním rozmezí vede k vitrifikaci pryskyřice, ke které dochází, když linie zpracování překročí křivku zesklennění. Až při teplotkách vyšších než je $T_{g_{gel}}$ může docházet k dalšímu vytvrzování. V případě, že je pryskyřice zgelovatělá, není zpracovatelná v kapalném stavu, začíná se v této oblasti vytvářet síť. Avšak než dojde k úplnému vytvrzení, dosáhne pryskyřice při dalším zahřátí křivky zesklennění a dostane se tak do fáze sklovitého sol-gelu. V teplotním rozmezí $T_{g_{gel}}$ a T_{g_∞} může systém gelovat a následně vitrifikovat (vytvořit pevný gel). Vitrifikace v tomto okamžiku znamená neúplnou chemickou reakci a pryskyřice není plně vytvrzena. T_{g_∞} lze považovat za přibližnou teplotu vytvrzování. [27, 30, 31]



Obr. 14 – TTT diagram [32]

3.4 Metody používané pro hodnocení síťovací reakce

Síťovací reakci lze popsat pomocí několika metod jako DSC, FTIR, DMA, reologickými metodami, méně známou jak pak dielektrická analýza.

3.4.1 DSC

Velmi důležitým parametrem, který se vztahuje k materiálovým vlastnostem, je rozložení teplot. Tepelná vodivost a tepelná kapacita budou mít velký vliv na teplotu v daném místě. Také hraje důležitou roli uvolněné teplo, a to jak v kumulativním, tak okamžitým smyslu. DSC je nevyužívanější metodou pro určení vztahu mezi uvolňováním tepla a frakční konverzí. Umožňuje měření relativních změn teploty a energie tj. tepelné kapacity vzorku při konstantním tlaku. Určuje se tedy energie, která je nezbytná pro stanovení téměř nulového teplotního rozdílu mezi vzorkem a referenčním materiálem, protože vzorek a referenční materiál jsou vystaveny stejným teplotním režimům ve stejném prostředí. DSC lze použít k analýze nevytvrzených nebo částečně vytvrzených pryskyřic, protože vytvrzování zahrnuje zesíťování, které je doprovázeno vývojem tepla. U pryskyřic tak můžeme určit zbytkové reakční teplo a to zahříváním několika mg pryskyřice, spolu s referenčním materiálem. Vzorky jsou uzavřeny v hliníkových pánvičkách a přímo vytvrzovány, jako čistící

plyn se používá suchý dusík. Pomocí tepelného toku mezi nimi pak můžeme určit reakční teplo nebo entalpii. Z poměru zbytkové entalpie a celkové entalpie se vypočítá stupeň vytvrzení měřené pryskyřice. [33, 34]

3.4.2 FTIR

Infračervená spektroskopie se používá pro sledování rozsahu reakce a má několik výhod. Lze sledovat mizení a tvorbu všech typů skupin, které se vyskytují během vytvrzovací reakce. Je také možné v oblasti před tvorbou gelu a po tvorbě gelu určit konverzi vzorků. Existuje však několik omezení, které se týkají pro použití infračervené spektroskopie ke kvantitativní analýze. Jedním z hlavních potíží spojených s použitím této metody se týká složitosti IR spektra a citlivosti zařízení, které zvyšují pravděpodobnost překrytí vrcholů absorbancí. [34]

3.4.3 DMA

DMA je široce používanou metodou pro charakteristiku polymerních materiálů a také síťování pryskyřic. Při měření dochází k sinusové mechanické excitaci, přičemž síla, protažení a fázový posun, mezi silou a prodloužením se měří jako funkce teploty. Měřicí zařízení se skládá z pevné a sinusově oscilující svorky. Držák vzorku se nachází v teplotní komoře s regulovaným chlazením tekutým dusíkem s elektrickými topnými elementy na stěnách komory a je zahříván na požadovanou teplotu, pomocí tepla, které je dodáváno ze vzduchu v komoře. Teplota vzduchu se měří malým termočlánkem v blízkosti vzorku. [35]

Komplexní modul E^* se vypočítá z naměřených údajů a geometrie vzorku: [35]

$$E^* = \frac{l^3}{16 \cdot b \cdot h^3} \cdot \frac{F^*}{A^*} \quad (1)$$

Kde: l – délka vzorku

b – šířka vzorku

h – tloušťka vzorku

F^* – komplexní síla

A^* – komplexní průhyb

Komplexní modul lze rozdělit na soufázový a ztrátový dynamický modul:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos \delta \quad (2)$$

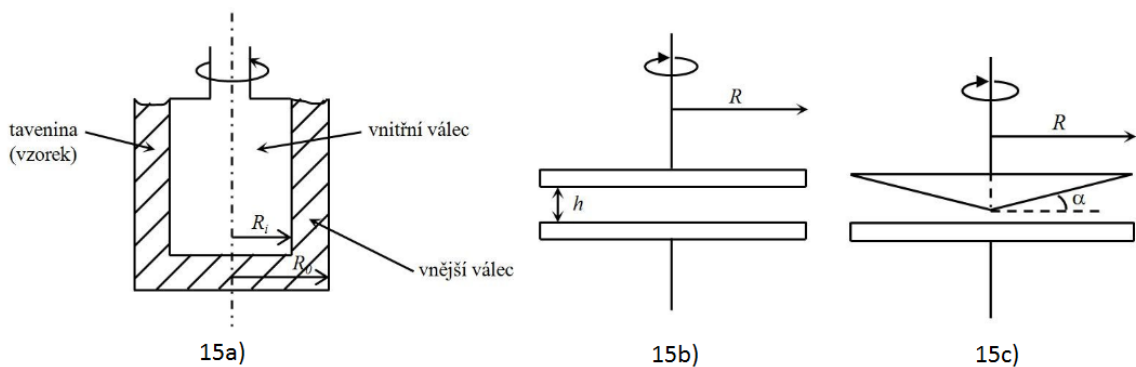
$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin \delta \quad (3)$$

Kde: σ_0 – amplituda namáhání

ε_0 – amplituda napětí

3.4.4 Reologické metody

Vytvrzovací proces lze sledovat pomocí reologického měření, kde síťování odpovídá změně viskoelastických vlastností materiálu. Naměřená data poskytují představu o čase síťování nebo výsledné pevnosti struktury. Reometrie je určena pro charakteristiku a kontrolu výrobních procesů a kvality produktu. K měření viskoelastických vlastností se používají různé typy rotačních reometrů. U rotačních reometrů rozlišujeme různé geometrie, jako válec-válec, deska-deska a kužel-deska (obr. 15). [36, 37]



Obr. 15 – Geometrie rotačních reometrů, a) Válec-válec, b) Deska-deska, c) Kužel-deska [36]

3.5 Normované způsoby hodnocení lisovacích hmot

Pro hodnocení lisovacích hmot na bázi reaktoplastů se používají dvě normy.

Norma ČSN EN ISO 12114 Plasty vyztužené vlákny – Lisovací hmoty a prepregy z reaktoplastů – Stanovení vytvrzovacích charakteristik.

Tato norma předepisuje dvě metody stanovení vytvrzovacích charakteristik vyztužených lisovacích hmot a prepregů z reaktoplastů. Měřenými charakteristikami jsou: teplo, uvolněné exotermní reakcí, zvětšení objemu hmoty, spojené se vzrůstem teploty a smrštění vlivem vytvrzovací reakce. Předepsané metody se používají u všech lisovacích hmot včetně matric z reaktoplastů vyztužených vláknem. V převážné míře se používá u hmot na bázi nenasycených polyesterových pryskyřic.

Metoda I popisuje zkušební metodu stanovení reaktivity lisovací hmoty z reaktoplastu jednoduchým postupem. Metoda sleduje pouze chování matrice při reakci a její stabilizaci. Metoda II popisuje zkušební metodu, která vyžaduje složitější zařízení, je časově náročnější, ale poskytuje více detailních informací o fyzikálním chování hmoty za podmínek, které napodobují praktické lisování. [38]

Norma ČSN EN ISO 12115 Plasty vyztužené vlákny – Lisovací hmoty a prepregy z reaktoplastů – Stanovení tekutosti, zrání a skladovatelnosti.

Tato norma předepisuje dvě metody stanovení tekutosti pro vlákna vyztužené lisovací hmoty z reaktoplastů a prepregů. Metody se používají pro všechny lisovací hmoty z reaktoplastů vyztužené vlákny a pro jednotlivé materiály se liší ve zkušebních podmínkách a požadovaném zkušebním zařízení. Metody mohou být využity pro hodnocení vlivu jednotlivých složek lisovací hmoty na chování při lisování, stanovením tekutosti směsi. Jsou rovněž vhodné pro kontrolu kvality a pro formulaci složení lisovací hmoty. Norma se využívá především pro lisovací hmoty na bázi nenasycených polyesterových pryskyřic. Metoda I je zkouškou tekutosti prováděnou při teplotě okolí. Metoda II je zkouškou tekutosti prováděnou za podmínek, běžně používaných při lisování. [39]

4 ROTAČNÍ REOMETR

Měření na rotačním reometru se řadí do skupiny dynamických měření, ve kterém se napětí a deformace harmonicky mění s časem. Relevantní napětí jsou dostatečně malé, aby byly v mezích lineární viskoelastivity. Analytickým nástrojem, který se používá pro analýzu experimentálních dat je matematická teorie lineární viskoelastivity. Tato teorie poskytuje přesné vzájemné vztahy mezi různými materiálovými funkcemi definovanými v časové a frekvenční oblasti, takže při měření jedné viskoelastické funkce představuje úplnou lineární viskoelastickou charakteristiku. Dynamické mechanické vlastnosti viskoelastických materiálů jsou velmi důležité, protože zpracovatelnost a výsledné vlastnosti materiálů mohou přímo souviset s viskózními a elastickými parametry odvozenými od těchto měření. Dobře zavedené vztahy mezi procesními a viskoelastickými parametry vedou ke zlepšení zpracování polymerů. V případě termostabilních polymerů mohou lineární viskoelastické funkce poskytnout náhled do mikrostruktury studovaných materiálů. U chemicky se vyvíjejících materiálů, je vývoj viskoelastických vlastností jako funkce času odrazem změn molekulární struktury a rotační techniky mohou být vhodné pro sledování kinetiky chemických reakcí nebo degradace v kondenzovaném stavu taveniny. [40]

4.1.1 Lineární viskoelastické funkce ve frekvenční oblasti

Předpokládejme, že sinusová síla $F = F_0 \cos \omega t$ je aplikována rovnoběžně na horní povrch viskoelastického bloku (obr. 16). F_0 je amplituda a ω je úhlová frekvence ($\omega = 2\pi f$) použité síly. Za předpokladu, že mezera h je malá, můžeme zanedbat setrvačné síly a můžeme předpokládat, že napětí je stejné ve všech bodech. Smykové napětí je definováno jako:

$$\sigma = \left(\frac{F}{S} \right) = \left(\frac{F_0}{S} \right) \cos \omega t = \sigma_0 \cos \omega t \quad (4)$$

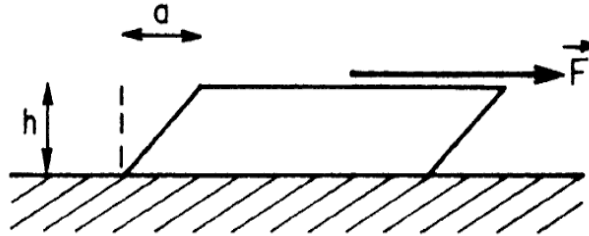
Kde S je povrch horní plochy.

Tento systém je ekvivalentní tlumenému oscilátoru a po dosažení rovnovážného stavu posunutí horní desky je:

$$a = a_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (5)$$

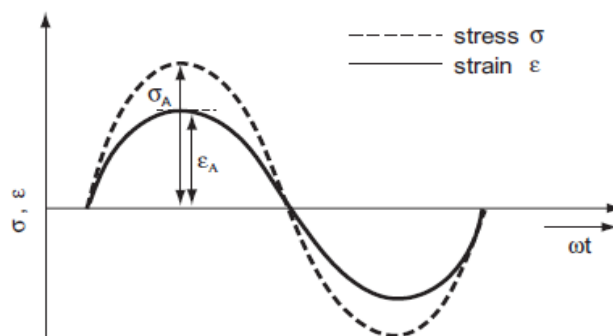
Kde a_0 je amplituda posunutí. Předpokládá se, že vzorek je homogenní, smyková deformace γ je:

$$\gamma = \left(\frac{a}{h}\right) = \left(\frac{a_0}{h}\right) \cos(\omega t - \delta) = \gamma_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (6)$$

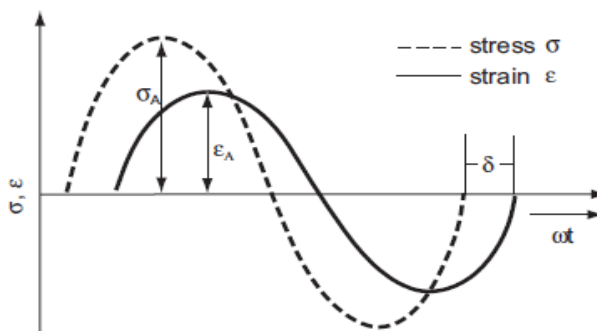


Obr. 16 – Jednoduchý smykový tok [40]

Pro dokonalé pevné chování je napětí ve fázi s deformací ($\delta = 0$), v případě čistě viskózní kapaliny je napětí ve vztahu s deformací ($\delta = \pi/2$). U daného viskoelastického materiálu jsou tento poměr $\frac{\gamma_0}{\sigma_0}$ a fázový úhel δ charakteristikami materiálu při jakékoliv frekvenci, která je hlavním rysem lineární viskoelasticity. Na obr. 17 a 18 můžeme vidět odezvy pro různé chování.



Obr. 17 – Odezva pro pevné chování [41]



Obr. 18 – Odezva pro čistě viskoelastický materiál [41]

Rychlost deformace (zde smyková rychlost) $\dot{\gamma}$ je první derivací deformace podle času:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{h} \frac{da}{dt} = \frac{v}{h} = \omega \left(\frac{a_0}{h} \right) \cos \left(\omega t - \delta + \frac{\pi}{2} \right) = \omega \gamma_0 \cos \left(\omega t - \delta + \frac{\pi}{2} \right) \quad (7)$$

Komplexní smykový modul $G^*(\omega)$, je komplexní číslo definované jako:

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (8)$$

$G^*(\omega)$ může být experimentálně stanoveno prováděním kmitočtu. Reálná část komplexního modulu $G'(\omega)$ se nazývá soufázový dynamický modul, udává poměr fázového napětí k deformaci:

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta = G_0 \cos \delta \quad (9)$$

Tato složka představuje míru odporu ideálně elastického materiálu proti pružnému dynamickému napětí za daných frekvenčních a teplotních podmínek.

Maximální elastická energie je pak dána jako:

$$E_{st} = \int_0^{\gamma_0} G' \gamma d\gamma = \frac{1}{2} G' \gamma_0^2 \quad (10)$$

Zatímco celková elastická energie v plném cyklu je nula.

Imaginární část komplexního smykového modulu $G''(\omega)$ je měřítkem viskózních ztrát a určuje množství energie, které se přemění na teplo v průběhu jedné periody deformace. Nazývá se ztrátovým modulem.

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta = G_0 \sin \delta \quad (11)$$

Rozptýlená energie se neustále zvyšuje. Disipace v úplném cyklu je dána jako:

$$E_d = \oint G'' \left(\frac{\dot{\gamma}}{\omega} \right) d\gamma = \pi G'' \gamma_0^2 \quad (12)$$

Poměr energie rozptýlené na energii uloženou je:

$$\frac{E_d}{E_{st}} = \frac{\pi G''}{2G'} = \frac{\pi}{2} \operatorname{tg} \delta \quad (13)$$

Komplexní viskozita

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{G^*(\omega)}{j\omega} = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \quad (14)$$

Potom lze určit reálnou η' a imaginární η'' složku komplexní viskozity: $\eta' = \frac{G'}{\omega}$ a

$$\eta'' = \frac{G''}{\omega} \quad [40, 41]$$

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Při zpracování lisovacích hmot je poměrně vysoká zmetkovitost, dochází ke vzniku různých povrchových vad, ale i k praskání výlisků. Snaha zpracovatelů je tyto vady eliminovat a to nejlépe vstupním hodnocením dodaných surovin. Z hlediska zpracování lisovacích hmot jsou nejdůležitější tokové vlastnosti a vytvrzovací parametry směsí. Charakteristika vlastností surových lisovacích hmot je komplikována nehomogenním rozložením sekaných skelných vláken, vysokou viskozitou a vysokým obsahem plniv. Proto je snaha nalézt vhodnou metodu, která by charakterizovala kvalitu dodané BMC směsi. Cílem této práce je ověřit možnost použití RPA, pro hodnocení surových BMC směsí z hlediska tokových vlastností a vytvrzovacích parametrů.

Hlavním důvodem měření, jsou různé podmínky, při kterých jsou BMC směsi dováženy a hlavně i různé podmínky, při kterých jsou směsi skladovány. Na základě měření na RPA chceme zjistit vliv těchto podmínek na vytvrzovací charakteristiky, které jsou důležité z hlediska zpracování BMC. BMC směs se tedy rozdělí na několik částí, které budou uloženy při různých teplotách a po určité době měřeny na RPA. Dosažené výsledky pak budou vyhodnoceny a diskutovány.

6 MATERIÁLY, ZAŘÍZENÍ A MĚŘÍCÍ METODY

6.1 Použité materiály

Pro účely experimentálního měření byly použity komerčně vyráběné BMC, používané pro lisování světlometů. Byly použity dvě šarže stejného typu směsi od firmy Menzolit a jedna šarže směsi od firmy Tetratur. Všechny směsi byly na bázi nenasyčené polyesterové pryskyřice.

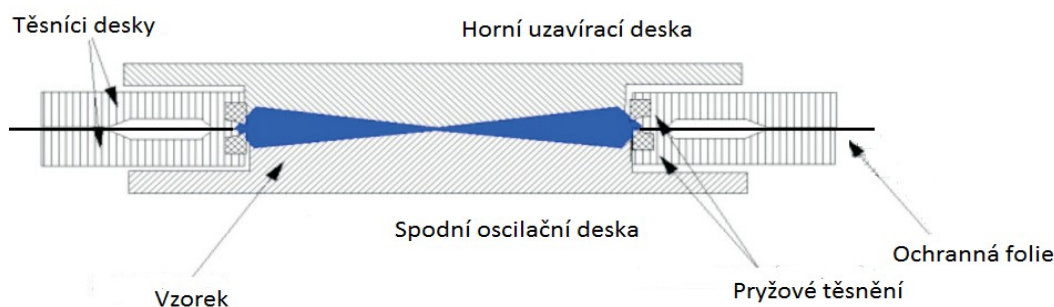
6.2 Použité zařízení

6.2.1 Rubber Process Analyzer (RPA)

RPA patří do skupiny rotačních reometrů, je to přístroj, který se používá na dynamické mechanické měření pro popis a stanovení tepelných změn při vulkanizaci kaučuků. Může být také použit pro stanovení vlastností vytvrzeného produktu vyztužených nebo i nevyztužených pryskyřic. Tento přístroj byl vyroben firmou Alpha Technologies s názvem RPA 2000 a vyznačuje se velmi vysokou přesností měření. Jednotlivé vzorky podstupují vratnou deformaci smykem za použití dynamických mechanických metod, vzorky jsou v uzavřené komoře udržovány pod tlakem. Mohou být testovány před, během a po vytvrzování. Průměr vzorku je přibližně 38 mm a tloušťka se pohybuje od 2,6 do 3,2 mm. RPA představuje metodu, pro stanovení vulkanizačních nebo vytvrzovacích charakteristik měřením souřadného a ztrátového dynamického modulu, jako funkce teploty a času nebo obou. Proměnlivé parametry a jejich rozsahy: frekvence 0,002 až 33,33 cyklů za sekundu, úhel 0,05 – 90°, teplota 40 až 230 °C. Výsledná smyková rychlost nemůže přesáhnout 30 s⁻¹.

Zařízení se skládá s formy, která je tvořena paralelními deskami se zubatými nebo radiálně drážkovanými povrchy. Průměr formy musí být 40 ± 2 mm a hloubka drážek by měla být 1 mm nebo i méně. Vzorek je umístěn do dutiny formy a zapouzdřen mezi deskami, tak aby nedošlo k úniku materiálu. Horní deska zajišťuje uzavírání formy za použití tlaku, který působí na vzorek. Spodní deska se skládá z přímého hnacího motoru, který způsobuje oscilační pohyb této desky a tak i jeho působení na vzorek, čímž dochází k oscilační deformaci. Rozsah amplitud se pohybuje od ± 0,005 do ± 0,060° a výsledné napětí v nominální tloušťce vzorku se bude pohybovat v rozmezí od ± 0,07 do ± 0,8 %. Další součástí zařízení jsou detektory určené pro stanovení závislých a nezávislých parametrů, jako jsou kroutící

moment, frekvence, amplituda deformace a teploty. Regulátor teploty je zařízení pro přímé vytápění a chlazení desek. Znázornění formy můžeme vidět na Obr. 19. [42, 43]



Obr. 19 – Forma zařízení RPA [44]

6.3 Měřicí metody

6.3.1 Stanovení tokových vlastností na RPA

Pro stanovení tokového chování BMC hmoty byla navržena metoda sestávající se z těchto kroků:

- 1) Izotermní krok při 50 °C po dobu 1 min při 1,67 Hz a deformaci 0,275%
- 2) Frekvenční krok 0,25-50 Hz při 50 °C při deformaci 13%
- 3) Deformační krok 1-500% při 50 °C a frekvenci 0,20 Hz

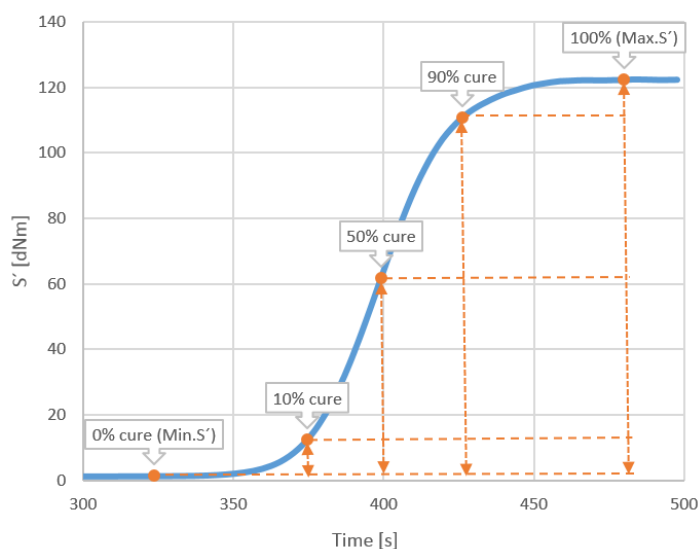
6.3.2 Stanovení vytvrzovacích charakteristik na RPA

Pro popis vytvrzování lisovacích hmot BMC byla navržena metoda sestávající z těchto kroků:

- 1) Ustálení zkušební vzorku na teplotě 50 °C 1 min
- 2) Ohřev vzorku z 50 °C na 150 °C rychlostí 10 °C/min, při frekvenci 1,67 Hz a úhlu deformace 0,05°
- 3) Isotermní krok při 150 °C po dobu 2 min při frekvenci 1,67 Hz a úhlu deformace 0,05°

6.3.2.1 Vyhodnocované parametry

Při měření byla zaznamenávána změna kroutícího momentu během vytvrzování. Průběh vytvrzovací křivky a parametrů, které byly vyhodnocovány můžeme vidět na obr. 20. V tabulce 1 je souhrn všech výsledkových bodů získaných z daného měření.



Obr. 20 – Vytvrzovací křivka

Tabulka 1 – Parametry vytvrzovací křivky

S' Rate@Max (S' Rate) dNm	hodnota krouticího momentu při dosažení maximální rychlosti síťování
Time@Max (S' Rate) min	čas dosažení maximální rychlosti síťování
Time@10% cure S' min	(10% cure) čas dosažení 10% vytvrzení
Time@50% cure S' min	(50% cure) čas dosažení 50% vytvrzení
Time@90% cure S' min	(90% cure) čas dosažení 90% vytvrzení
S'@Min S'(ML) dNm	minimální hodnota krouticího momentu –(0%cure)žádné vytvrzení
S'@Max S'(MH) dNm	maximální hodnota krouticího momentu –(100%cure)úplné vytvrzení

6.4 Příprava zkušebních vzorků

Při prvních měřeních bylo třeba nejprve zjistit vhodný postup přípravy vzorků z hlediska reprodukovatelnosti výsledků. Tento postup byl důsledně dodržován u dalších měření. První otázkou bylo, jaké množství směsi je třeba připravit, aby měření proběhlo optimálně, tj. aby měřicí desky dosedly a nebyly tam velké přetoky. Pro každý materiál byla zjištěna navážka tak, že proběhlo měření, při kterém se kontrolovalo dosednutí ploch desek a po vytvrzení, byly odstraněny přetoky a vzorek byl zvážen. Pro další měření byla použita zjištěná navážka.

Druhou otázkou byla vlastní příprava zkušební vzorku před měřením. Zkušební vzorek má být kruhového tvaru o průměru $38 \pm 0,5$ mm a tloušťce cca 4 mm. Pro přípravu vzorků slouží vysekávací zařízení Obr. 21. Toto zařízení je vhodné na vyseknutí tělísek z kompaktní hmoty, jako je kaučuková směs. Ale BMC můžeme přirovnat k načechrané vatě, tj. vyseknutí a zajištění stále stejného vzorku není optimální, proto byly testovány dva postupy a sledoval se vliv jednotlivých postupů na opakovatelnost naměřených hodnot.

Pomocí dvou různých postupů byla poté zjišťována potřebná navážka zkušebních vzorků. Při prvním postupu bylo z každé směsi odváženo cca 180 g a poté byly pomocí hydraulického lisu za studena vylisovány destičky. Destičky byly lisovány pomocí lisovacích desek a rámečku o rozměru 120x120x2 mm. Z těchto destiček byla vyseknutá zkušební tělíska tvaru koleček, která byla odvážena a změřena na RPA.

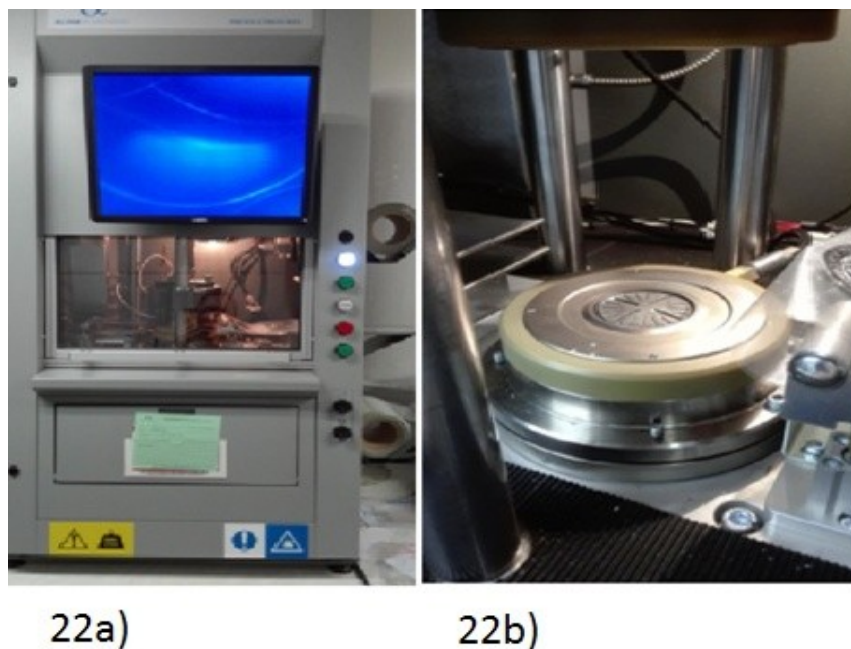
Při druhém postupu bylo z každé směsi odebráno určité množství, asi 50 g. Z celkových 50 g se vždy odebral kousek směsi, byl stlačen dlaněmi do „placky“, ze které bylo poté vyseknuo zkušební tělísko, opět tvaru kolečka. Toto tělísko bylo odváženo na analytických vahách a navážka byla upravena pomocí nůžek na přibližně 7,000 g. Takto připravený vzorek byl poté měřen na RPA 2000. Z dosažených hodnot bylo poté určeno, který postup dosáhl lepších výsledků měření a tím, který postup bude použit dále.



Obr. 21 – Zařízení pro vysekávání koleček a vyseknuté kolečko

6.5 Postup měření na RPA

Samotné měření probíhalo na zařízení RPA 2000 (Obr. 22a). Připravený kruhový vzorek se umístí do měřicí komory, na dolní desku (Obr. 22b) přenášející krouťící moment skrz vzorek, do horní desky. Vzorek se takto umísťuje mezi dvě vrstvy ochranné folie, aby se zabránilo znečištění desek pryskyřicí nebo jinými materiály, které mohou difundovat ven ze vzorku. Doporučený průměr vzorku je $38 \pm 0,5$ mm a tloušťka před vytvrzením 4 mm. Na začátku měření, by teplota systému měla být nižší než 40 ± 2 °C, v průběhu měření pak bude teplota stoupat nad 40 °C a ta by měla být v rozmezí $\pm 0,5$ °C. Amplituda deformace je stanovena na 7 %, pro vzorky, které obsahují vlákna. Výsledný krouťící moment měřený na horní desce je převeden na modul pružnosti ve smyku pomocí rovnice, která kompenzuje tvar a velikost vzorku. Modul pružnosti ve smyku se rozdělí na složku, která je ve fázi s aplikovaným napět'ovým nebo elastickým modulem pružnosti ve smyku a složku, která je o 90° mimo fázi s aplikovaným napět'ovým nebo elastickým modulem pružnosti ve smyku. Během vytvrzování se bude elastický modul pružnosti ve smyku nejprve snižovat. Po vytvrzení vzorku, se elastický modul pružnosti ve smyku zvyšuje. Správných výsledků je dosaženo jen v případě, že je neporušen vnější průměr vzorku a tloušťka vytvrzeného vzorku je v požadovaném rozsahu. Z každé směsi byly připraveny 3 zkušební vzorky, které byly změřeny a následně vyhodnoceny. [42, 43]



Obr. 22 – a) RPA 2000, b) spodní oscilační deska

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

7.1 Vyhodnocení vhodného postupu přípravy vzorků

Zkušební tělíska, která byla vyseknuta z vylisované destičky, jsou označována jako Předlisovaná a tělíska vyseknutá z „placky“ Nepředlisovaná.

- **Menzolit30.9.16**

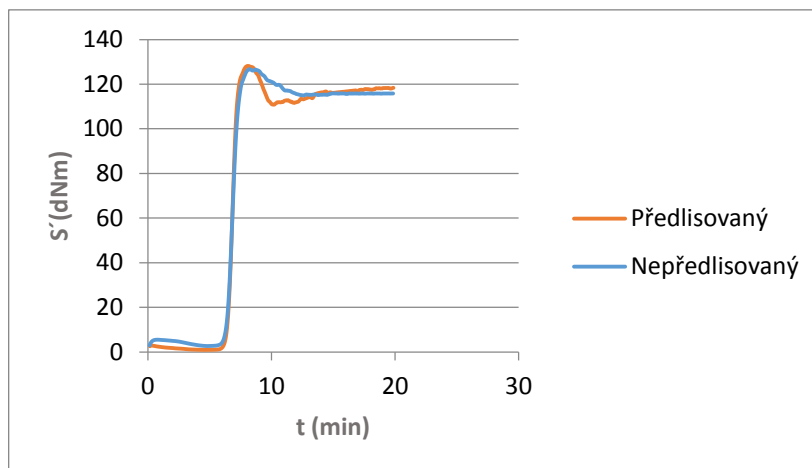
Výsledky pro Předlisovaný a Nepředlisovaný.

Datum měření: 9. 11. 2016

Tabulka 2 – Navážky vzorků před měřením a tloušťky vzorků po měření

Menzolit 30.9.2016		
Předlisovaný		
	m (g)	t (mm)
Vzorek 1	8,133	0,810
Vzorek 2	8,375	0,856
Vzorek 3	8,552	0,832
Nepředlisovaný		
	m (g)	t (mm)
Vzorek 1	7,000	0,496
Vzorek 2	7,001	0,493
Vzorek 3	7,000	0,496

Do grafu byla vynesena závislost kroutícího momentu na čase. Byly vyneseny všechny získané hodnoty těchto veličin.



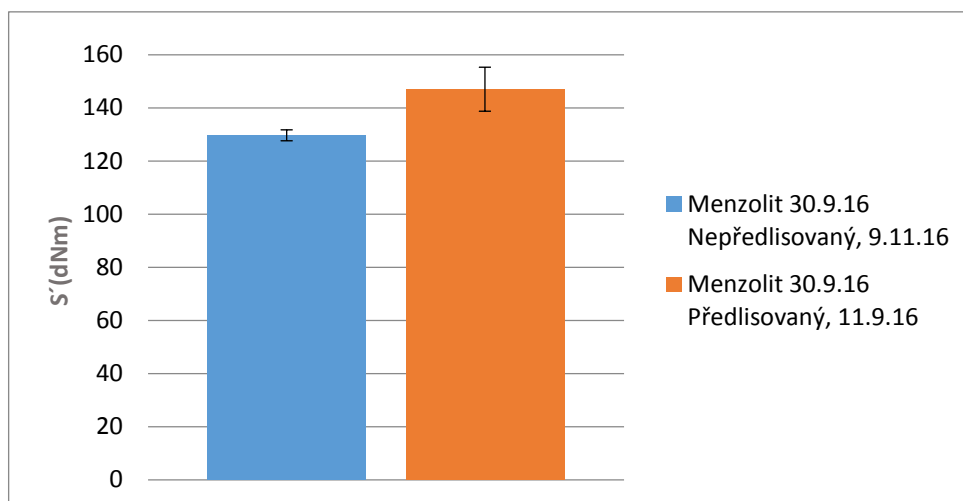
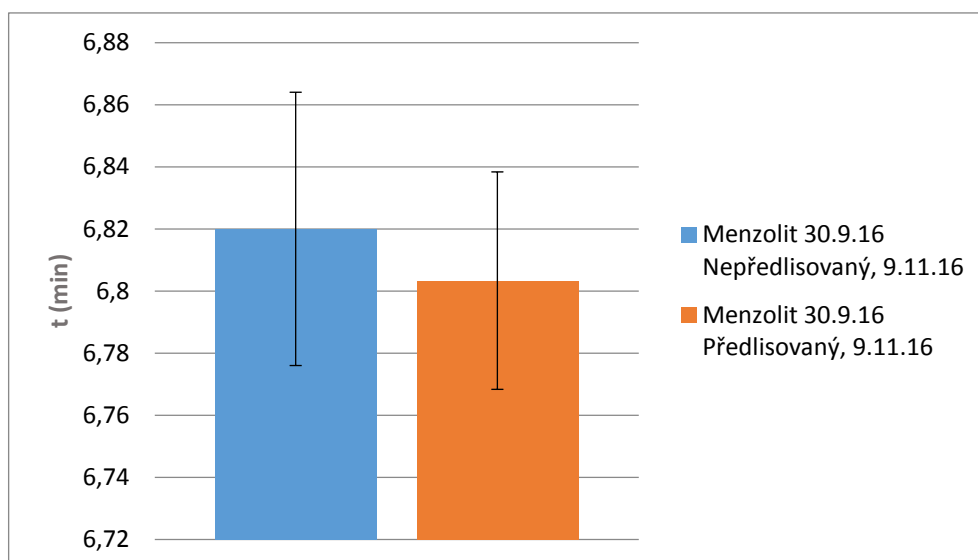
Obr. 23 – Závislost kroučícího momentu na čase

Tabulka 3 – Parametry Nepředlisovaných vzorků

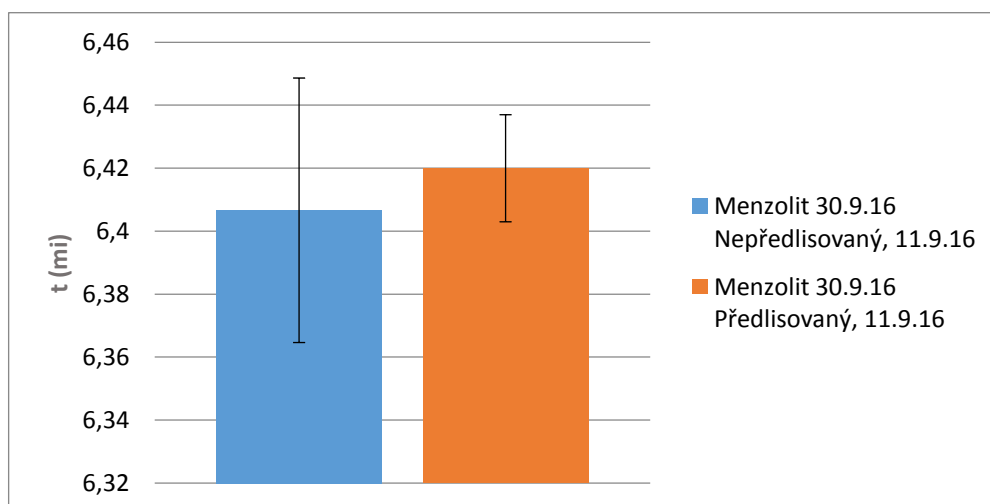
Nepředlis.	S'Rate@Max (S' Rate) (dNm)	Time@Max (S' Rate) (min)	Time@10% cure S' (min)	Time@50% cure S' (min)	Time@90% cure S' (min)	S'@Min S'(ML) (dNm)	S'@Max S'(MH) (dNm)
Vz.1	132,029	6,84	6,44	6,88	7,41	3,728	126,686
Vz.2	128,656	6,77	6,36	6,81	7,33	2,795	130,178
Vz.3	128,296	6,85	6,42	6,87	7,39	4,607	129,383
Median	128,656	6,84	6,42	6,87	7,39	3,728	129,383
Průměr	129,660	6,82	6,41	6,85	7,38	3,710	128,749
Odchylka	2,059	0,044	0,042	0,038	0,041	0,906	1,830
Var.koeff. (%)	1,588	0,639	0,649	0,552	0,564	24,424	1,422

Tabulka 4 – Parametry Předlisovaných vzorků

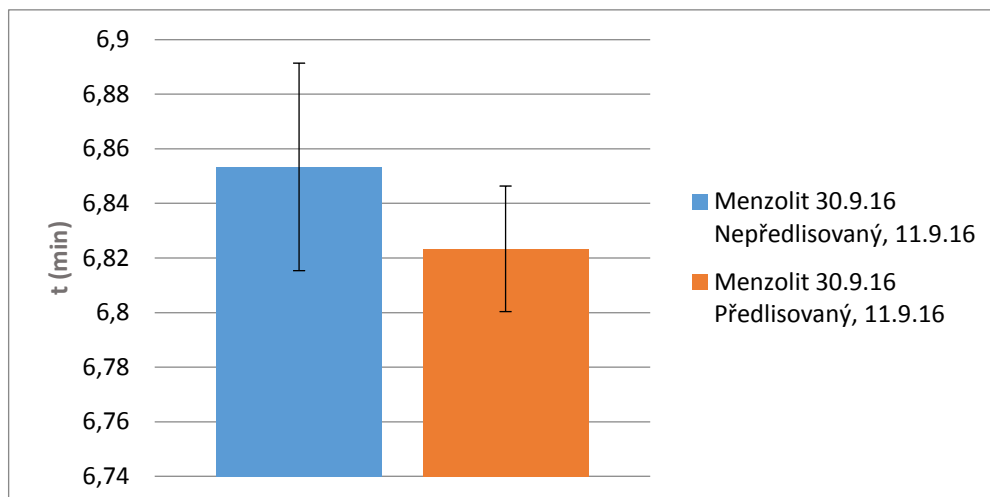
Předlis.	S'Rate@Max (S' Rate) (dNm)	Time@Max (S' Rate) (min)	Time@10% cure S' (min)	Time@50% cure S' (min)	Time@90% cure S' (min)	S'@Min S'(ML) (dNm)	S'@Max S'(MH) (dNm)
Vz.1	156,323	6,84	6,44	6,85	7,28	0,946	128,184
Vz.2	144,309	6,80	6,41	6,81	7,25	1,580	120,971
Vz.3	140,436	6,77	6,41	6,81	7,29	3,108	125,879
Median	140,309	6,80	6,41	6,81	7,28	1,580	125,879
Průměr	147,023	6,80	6,42	6,82	7,27	1,878	125,011
Odchylka	8,284	0,035	0,017	0,023	0,021	1,111	3,684
Var.koeff. (%)	5,634	0,516	0,269	0,338	0,286	59,179	2,947

Obr. 24 – Maximální hodnota S' 

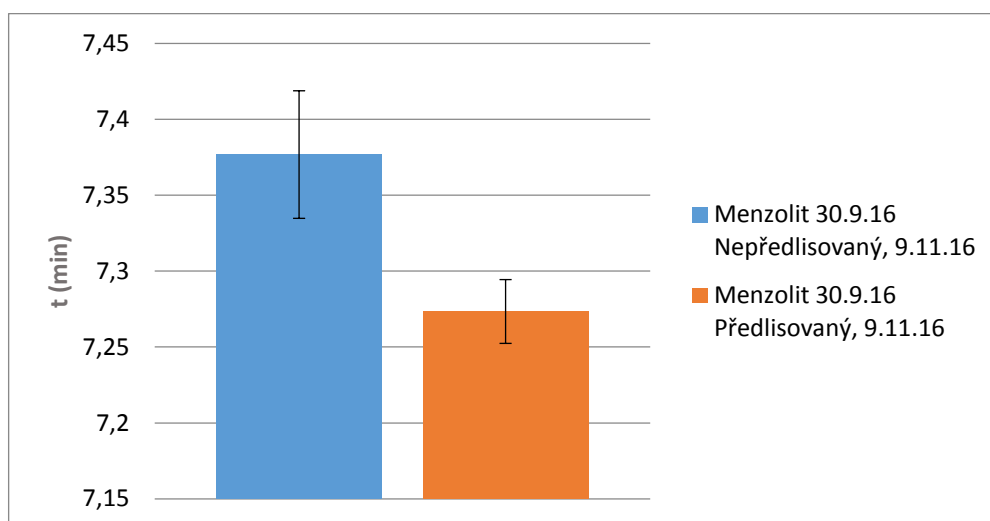
Obr. 25 – Čas dosažení maximální rychlosti vytvrzení



Obr. 26 – Čas dosažení 10% vytvrzení



Obr. 27 – Čas dosažení 50% vytvrzení



Obr. 28 – Čas dosažení 90% vytvrzení

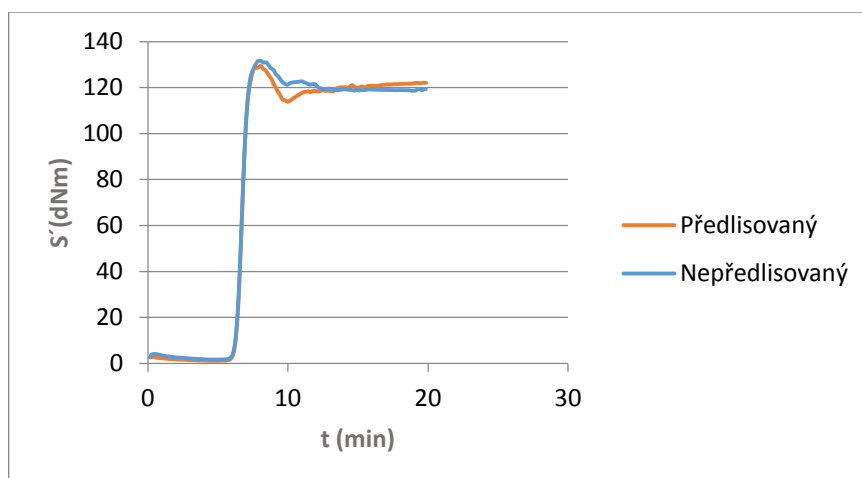
- **Tetradur30.9.16**

Výsledky pro Předlisovaný a Nepředlisovaný.

Datum měření: 23. 11. 2016

Tabulka 5 - Navážky vzorků před měřením a tloušťky vzorků po měření

Tetradur30.9.2016		
Předlisovaný		
	m (g)	t (mm)
Vzorek 1	7,405	0,712
Vzorek 2	7,683	0,748
Vzorek 3	7,526	0,728
Tetradur30.9.2016		
Nepředlisovaný		
	m (g)	t (mm)
Vzorek 1	7,000	0,593
Vzorek 2	7,001	0,551
Vzorek 3	7,002	0,523



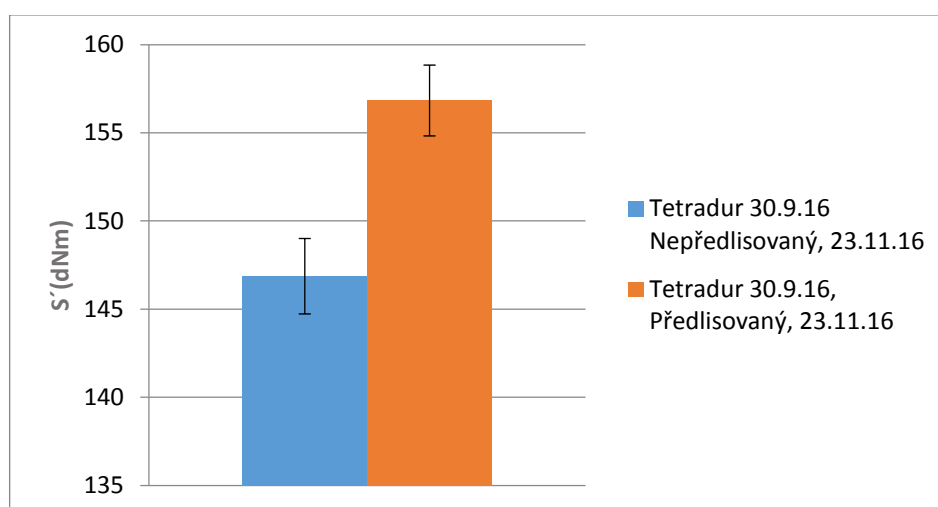
Obr. 29 - Závislost kroutícího momentu na čase

Tabulka 6 – Parametry Nepředlisovaných vzorků

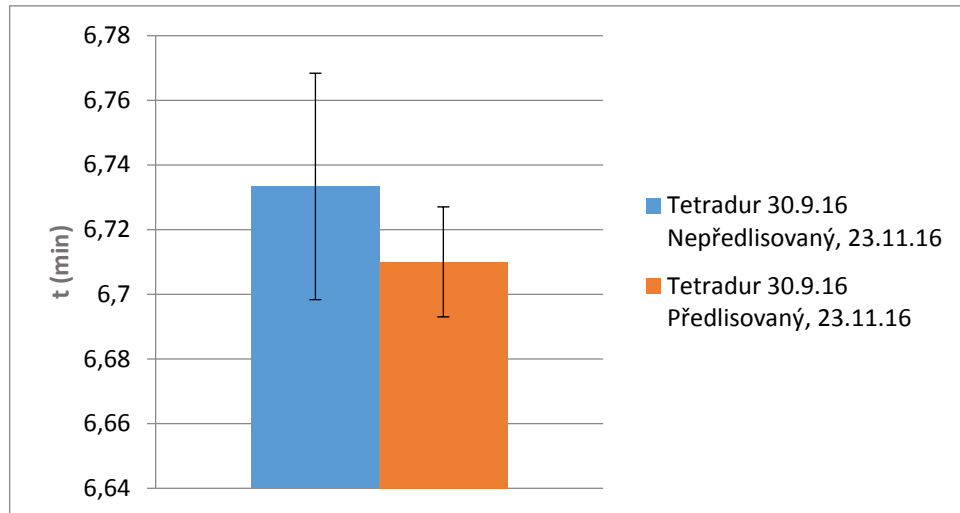
Nepředlis.	S'Rate@Max (S' Rate) (dNm)	Time@Max (S' Rate) (min)	Time@10% cure S' (min)	Time@50% cure S' (min)	Time@90% cure S' (min)	S'@Min S'(ML) (dNm)	S'@Max S'(MH) (dNm)
Vz.1	149,229	6,70	6,34	6,73	7,19	3,319	131,679
Vz.2	145,081	6,77	6,38	6,78	7,23	2,783	130,643
Vz.3	146,270	6,73	6,34	6,75	7,20	2,829	128,879
Median	146,270	6,73	6,34	6,75	7,20	2,829	130,643
Průměr	146,860	6,73	6,35	6,75	7,21	2,977	130,400
Odchylka	2,136	0,035	0,023	0,025	0,021	0,297	1,416
Var.koeff. (%)	1,454	0,521	0,363	0,373	0,289	9,979	1,086

Tabulka 7 – Parametry Předlisovaných vzorků

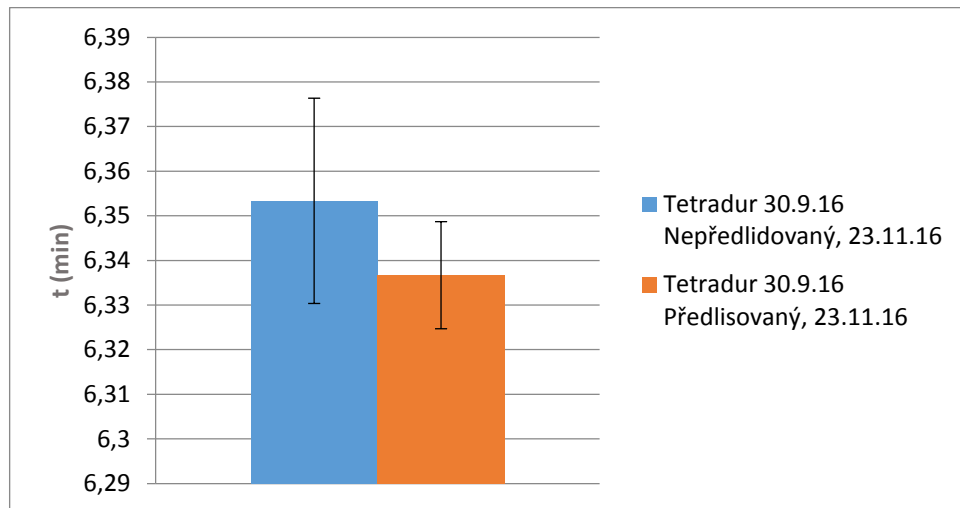
Nepředlis.	S'Rate@Max (S' Rate) (dNm)	Time@Max (S' Rate) (min)	Time@10% cure S' (min)	Time@50% cure S' (min)	Time@90% cure S' (min)	S'@Min S'(ML) (dNm)	S'@Max S'(MH) (dNm)
Vz.1	154,550	6,72	6,33	6,73	7,16	1,109	129,453
Vz.2	157,573	6,72	6,35	6,74	7,18	0,952	128,791
Vz.3	158,351	6,69	6,33	6,71	7,16	0,976	129,636
Median	157,573	6,72	6,33	6,73	7,16	0,976	129,543
Průměr	156,825	6,71	6,34	6,73	7,17	1,012	129,293
Odchylka	2,008	0,017	0,012	0,015	0,012	0,085	0,445
Var.koeff. (%)	1,280	0,258	0,182	0,227	0,161	8,354	0,344



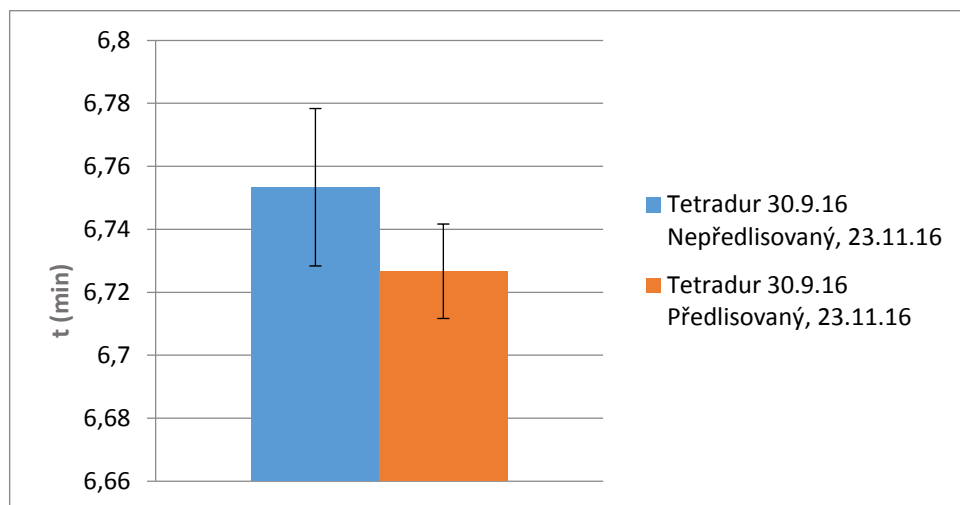
Obr. 30 – Maximální hodnota S'



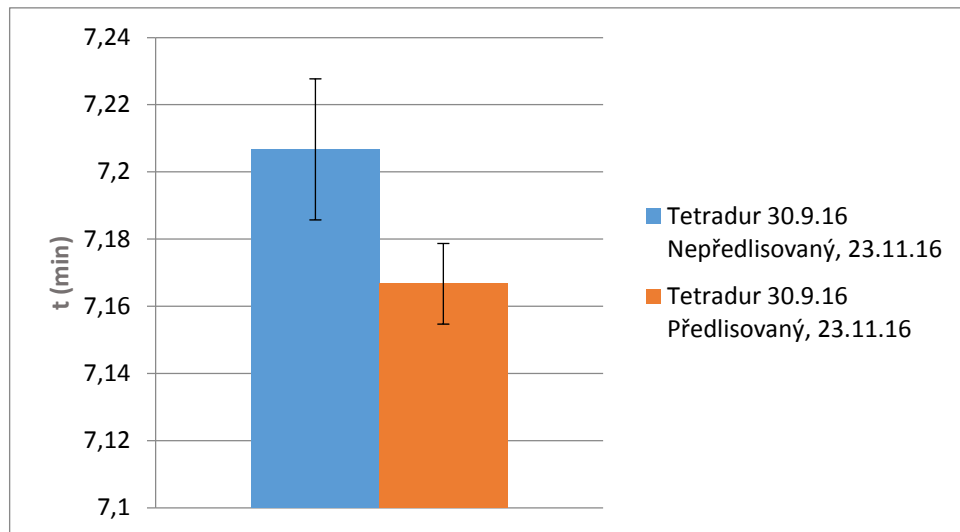
Obr. 31 – Čas dosažení maximální rychlosti vytvrzení



Obr. 32 – Čas dosažení 10% vytvrzení



Obr. 33 – Čas dosažení 50% vytvrzení



Obr. 34 – Čas dosažení 90% vytvrzení

Z vyhodnocených parametrů pro Předlisovaný a Nepředlisovaný vzorek můžeme vidět, že Nepředlisované vzorky vykazují větší rozptyly. Z měření měla být zjištěna vhodnější metoda přípravy vzorků. Jako vhodnější, byla předpokládána příprava zkušebních vzorků z Předlisovaných vzorků, tyto vzorky ale po vytvrzení vykazovaly různé hmotnosti a měly velké přetoky, které by bylo třeba odstříhávat. U Nepředlisovaných vzorků byly hmotnosti téměř stejné a přetoky žádné, proto byla vybrána tato metoda přípravy vzorků. Metoda pak byla použita u ostatních měření.

Tento postup spočívá v odebrání asi 50 g směsi, ze které se poté odebere trocha směsi, z ní se udělá „placka“. Z této „placky“ budou následně vyseknuty vzorky a bude upravena jejich navážka na přibližně 7,000 g.

7.2 Vyhodnocení vlivu skladování směsi na vytvrzovací parametry

Vzhledem k tomu, že směs s nárůstem doby skladovatelnosti výrazně mění své vlastnosti, bylo první měření dané směsi považováno za Standard, se kterým se porovnávaly výsledky vzorků, které byly skladovány při různých podmínkách. Pro hodnocení vlivu skladování na vytvrzovací charakteristiky byl použit vzorek od firmy Menzolit s datem výroby 19. 1. 2017.

Poté byla směs rozdělena na čtyři části, které byly vloženy do plechovek a důkladně uzavřeny, aby bylo zabráněno úniku styrenu a tím změně vlastností. Jedna z plechovek byla ponechána v laboratoři, při teplotě okolí 23,5 °C(T_{Lab}), druhá byla vložena do lednice, při

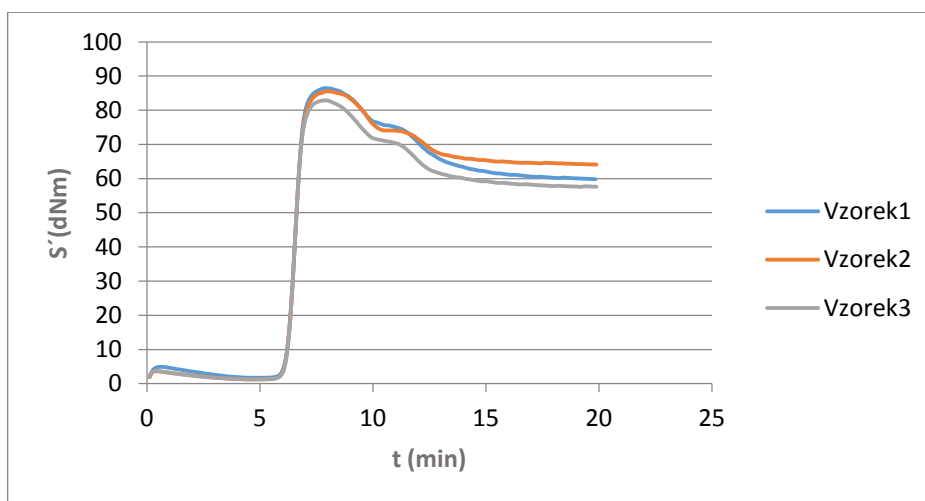
teplotě 9 °C (T_{Led}), třetí byla vložena do sušárny, při teplotě 35 °C ($T_{Suš}$) a čtvrtá byla vložena do mrazáku, při teplotě -15 °C (T_{Mraz}). Takto uložené směsi byly při těchto teplotách ponechány a v týdenních intervalech měřeny. Pro možnost statistického zpracování naměřených dat, byla vždy měřena tři zkušební tělíska od každé směsi.

7.3 Naměřené výsledky

- **Standard**

Výsledky pro Standardy (první měření vzorku Menzolit 19.1.17), které budou následně použity na porovnání, pro skladování při různých teplotách.

Datum měření: 14. 3. 2017



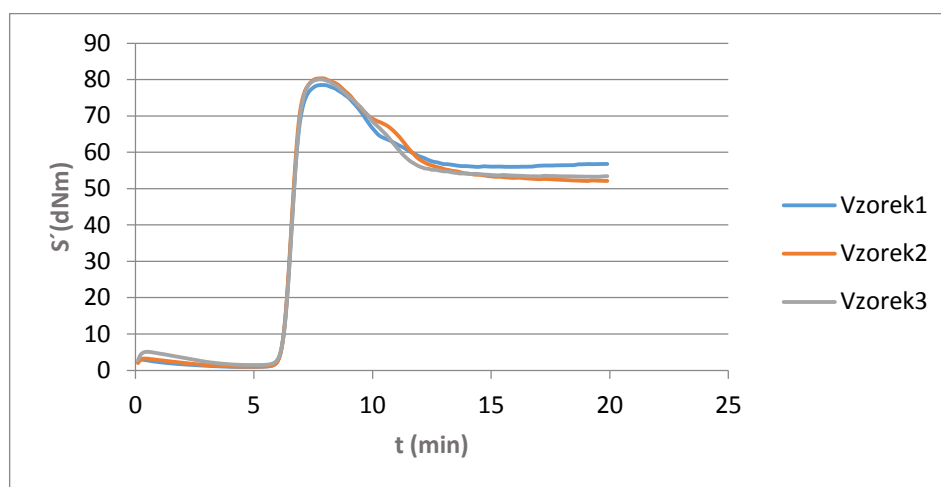
Obr. 35 – Závislost kroučícího momentu na čase

Tabulka 8 – Parametry pro Standard 14.3.17

Standard 14.3.17	S'Rate@Max (S' Rate) (dNm)	Time@Max (S' Rate) (min)	Time@10% cure S' (min)	Time@50% cure S' (min)	Time@90% cure S' (min)	S'@Min S'(ML) (dNm)	S'@Max S'(MH) (dNm)
Vz.1	111,306	6,58	6,24	6,58	6,96	3,258	86,437
Vz.2	110,575	6,56	6,23	6,57	6,98	3,001	82,503
Vz.3	112,853	6,55	6,21	6,55	6,93	1,260	82,939
Median	111,306	6,56	6,23	6,57	6,96	3,001	85,503
Průměr	112,853	6,56	6,23	6,56	6,96	2,506	84,959
Odchylka	1,163	0,015	0,015	0,015	0,025	1,087	1,811
Var.koeff. (%)	1,042	0,233	0,245	0,233	0,362	43,369	2,132

- **Menzolit**

Datum měření: 15. 3. 2017



Obr. 36 – Závislost krouťícího momentu na čase

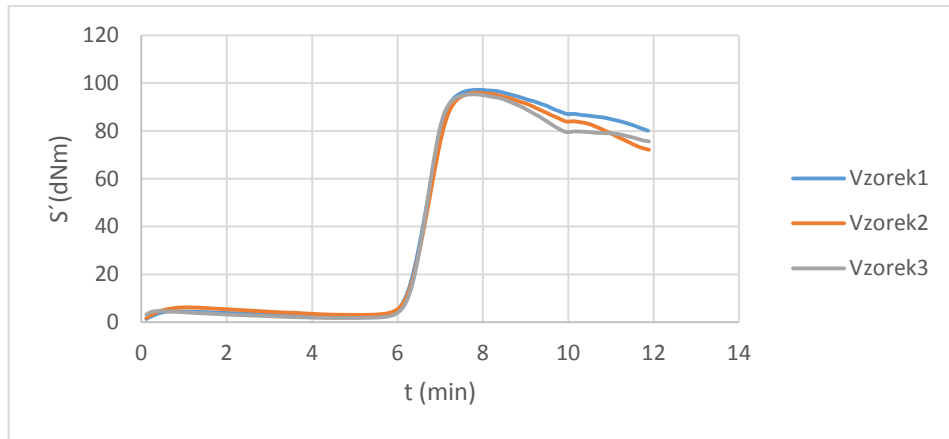
Tabulka 9 – Parametry pro Menzolit 15.3.17

Menzolit 15.3.17	S'Rate@Max (S' Rate) (dNm)	Time@Max (S' Rate) (min)	Time@10% cure S' (min)	Time@50% cure S' (min)	Time@90% cure S' (min)	S'@Min S'(ML) (dNm)	S'@Max S'(MH) (dNm)
Vz.1	99,543	6,58	6,23	6,59	7,00	0,934	78,472
Vz.2	102,842	6,59	6,23	6,59	6,98	1,005	80,322
Vz.3	101,330	6,61	6,29	6,62	7,01	4,046	80,065
Median	101,330	6,59	6,23	6,59	7,00	1,005	80,065
Průměr	101,238	6,59	6,25	6,60	6,99	1,995	79,619
Odchylka	1,651	0,015	0,035	0,017	0,015	1,777	1,002
Var.koeff. (%)	1,631	0,232	0,554	0,262	0,218	89,051	1,259

- **Menzolit**

Po odebrání jednotlivých vzorků, které byly uloženy do plechovek, bylo rozbalené původní balení směsi Menzolit ponecháno v digestoři při laboratorní teplotě pouze zabalené ve folii. Po 43 dnech byl odebrán vzorek pro opětovné změření. Naměřené výsledky jsou vynešeny v Obr. 37 a vyhodnocené parametry můžeme vidět v Tabulce 10.

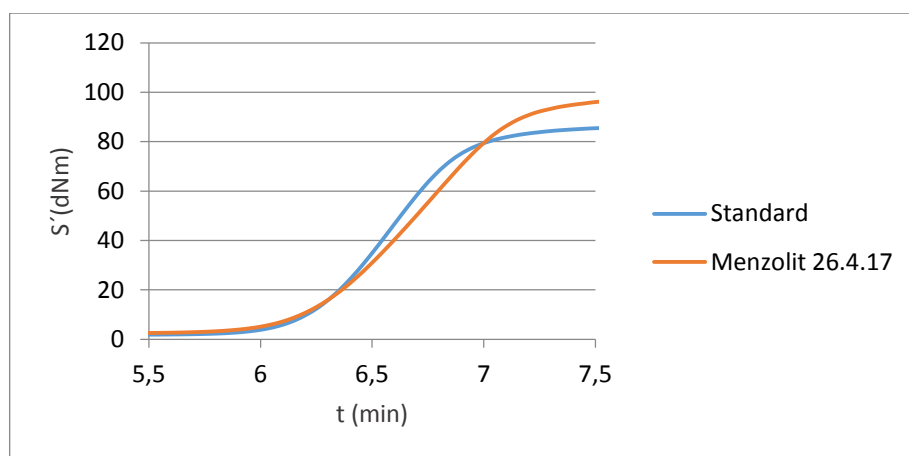
Datum měření: 26. 4. 2017



Obr. 37 – Závislost kroučícího momentu na čase

Tabulka 10 – Parametry pro Menzolit 26.4.17

Menzolit 26.4.17	S'Rate@Max (S' Rate) (dNm)	Time@Max (S' Rate) (min)	Time@10% cure S' (min)	Time@50% cure S' (min)	Time@90% cure S' (min)	S'@Min S'(ML) (dNm)	S'@Max S'(MH) (dNm)
Vz.1	99,298	6,74	6,22	6,69	7,13	2,085	97,255
Vz.2	94,630	6,76	6,25	6,73	7,18	2,825	95,932
Vz.3	110,898	6,71	6,31	6,69	7,08	4,155	95,300
Median	99,298	6,74	6,25	6,69	7,13	2,825	95,932
Průměr	101,609	6,74	6,26	6,70	7,13	3,022	96,162
Odchylka	8,377	0,025	0,046	0,023	0,050	1,049	0,998
Var.koeff. (%)	8,244	0,374	0,732	0,345	0,701	34,713	1,037



Obr. 38 – Závislost kroučícího momentu na čase, pro Standard a Menzolit 26.4.17

Na Obr 38 můžeme vidět posunutí křivky a nárůst kroučícího momentu pro Menzolit 26.4.17 oproti Standardu.

- **Tlab**

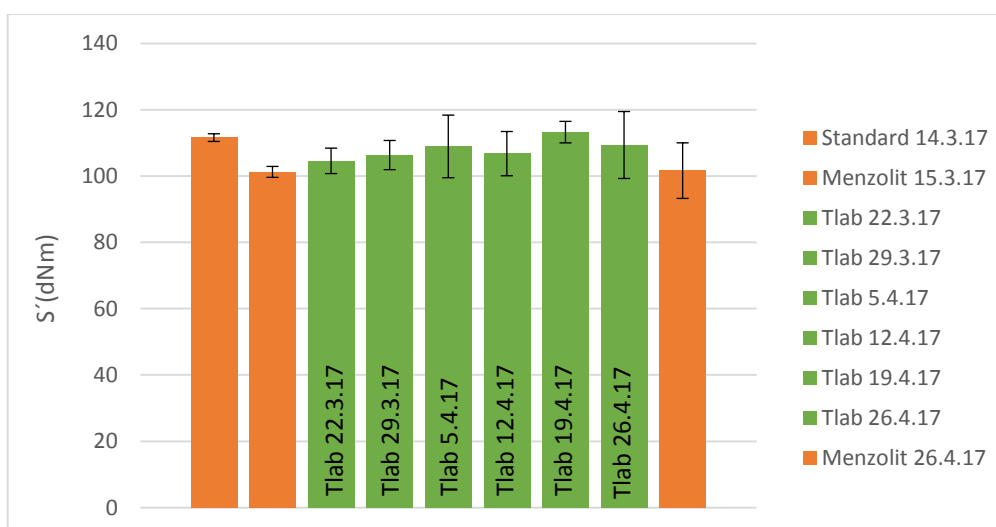
Datum měření: od 22. 3. 2017 do 26. 4. 2017

Směs ponechána při laboratorní teplotě (T = asi 23,5 °C)

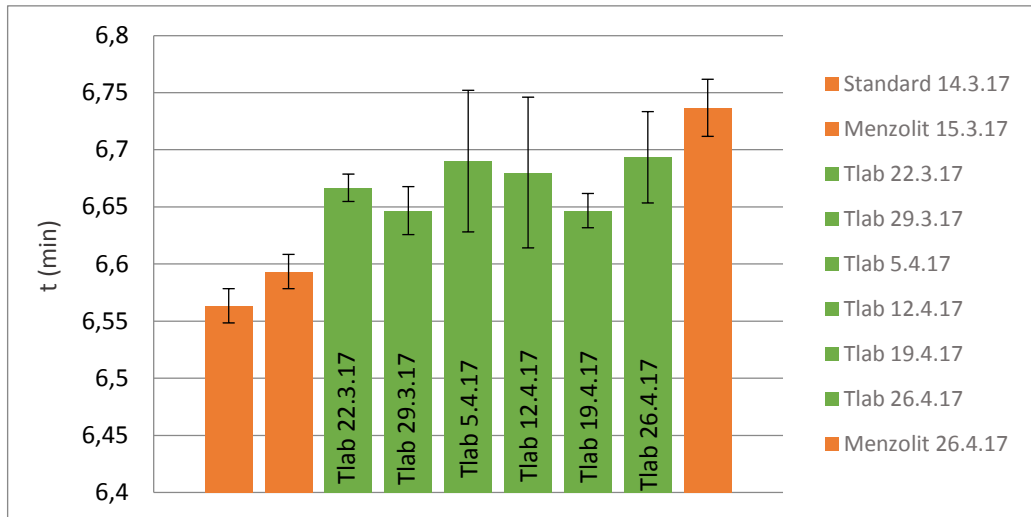
Tabulka 11 – Parametry pro Tlab (od 22.3.17 do 26.4.17)

	S'Rate@Max (S' Rate) (dNm)	Time@Max (S' Rate) (min)	Time@10% cure S' (min)	Time@50% cure S' (min)	Time@90% cure S' (min)	S'@Min S'(ML) (dNm)	S'@Max S'(MH) (dNm)
Tlab 22.3.17							
Vz.1	108,699	6,68	6,30	6,67	7,04	1,245	82,094
Vz.2	103,893	6,66	6,28	6,65	7,02	3,391	81,603
Vz.3	101,099	6,66	6,27	6,66	7,06	1,397	82,047
Median	103,893	6,66	6,28	6,66	7,04	1,397	82,047
Průměr	104,563	6,67	6,28	6,66	7,04	2,011	81,915
Odchylka	3,844	0,011	0,015	0,010	0,020	1,198	0,271
Var.koeff. (%)	3,676	0,173	0,243	0,150	0,284	59,459	0,331
Tlab 29.3.17							
Vz.1	110,422	6,67	6,27	6,66	7,02	1,103	85,016
Vz.2	106,856	6,64	6,29	6,64	7,01	3,883	84,310
Vz.3	101,668	6,63	6,24	6,63	7,04	1,520	84,904
Median	106,856	6,64	6,27	6,64	7,02	1,520	84,904
Průměr	106,315	6,65	6,27	6,64	7,02	2,169	84,743
Odchylka	4,402	0,021	0,025	0,015	0,015	1,499	0,379
Var. Koeff. (%)	4,140	0,313	0,402	0,229	0,217	69,131	0,448
Tlab 5.4.17							
Vz.1	115,779	6,62	6,25	6,62	6,97	3,275	89,268
Vz.2	98,139	6,71	6,24	6,67	7,07	3,452	89,624
Vz.3	112,844	6,74	6,32	6,72	7,09	1,191	89,152
Median	112,844	6,71	6,25	6,67	7,07	3,275	89,268
Průměr	108,921	6,69	6,27	6,67	7,04	2,639	89,348
Odchylka	9,452	0,062	0,044	0,050	0,64	1,257	0,246
Var.koeff. (%)	8,678	0,933	0,695	0,749	0,912	47,641	0,275
Tlab 12.4.17							
Vz.1	109,290	6,69	6,29	6,68	7,05	3,467	90,240
Vz.2	99,167	6,74	6,22	6,67	7,06	2,429	98,528
Vz.3	111,770	6,61	6,20	6,59	6,97	3,073	91,933

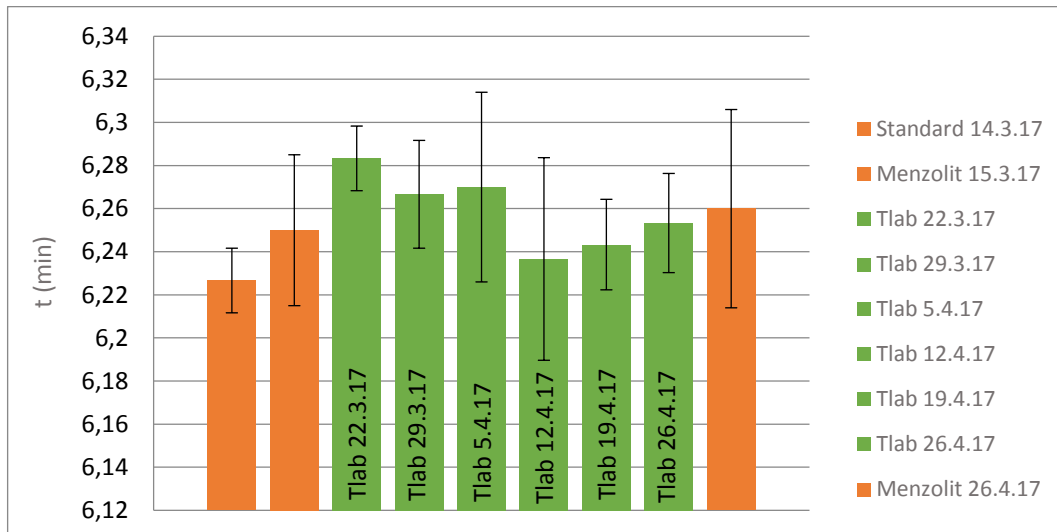
Median	109,290	6,69	6,22	6,67	7,05	3,073	90,240
Průměr	106,742	6,68	6,24	6,65	7,03	2,989	90,567
Odchylka	6,677	0,066	0,047	0,049	0,049	0,524	1,235
Var.koeff. (%)	6,255	0,982	0,758	0,742	0,702	17,527	1,364
Tlab 19.4.17							
Vz.1	116,166	6,65	6,26	6,64	7,02	1,256	91,199
Vz.2	113,780	6,66	6,25	6,64	7,02	1,362	91,082
Vz.3	109,744	6,63	6,22	6,61	7,00	2,914	91,431
Median	113,780	6,65	6,25	6,64	7,02	1,362	91,199
Průměr	113,230	6,65	6,24	6,63	7,01	1,844	91,237
Odchylka	3,246	0,015	0,021	0,017	0,012	0,928	0,178
Var.koeff. (%)	2,867	0,229	0,333	0,261	0,165	50,334	0,195
Tlab 26.4.17							
Vz.1	104,686	6,73	6,24	6,68	7,08	3,276	95,413
Vz.2	120,941	6,70	6,28	6,68	7,05	1,142	95,989
Vz.3	102,414	6,65	6,24	6,66	7,09	4,484	96,843
Median	104,686	6,70	6,24	6,68	7,08	3,276	95,989
Průměr	109,347	6,69	6,25	6,67	7,07	2,967	96,082
Odchylka	10,105	0,040	0,023	0,012	0,021	1,692	0,719
Var.koeff. (%)	9,241	0,604	0,369	0,173	0,294	57,029	0,749



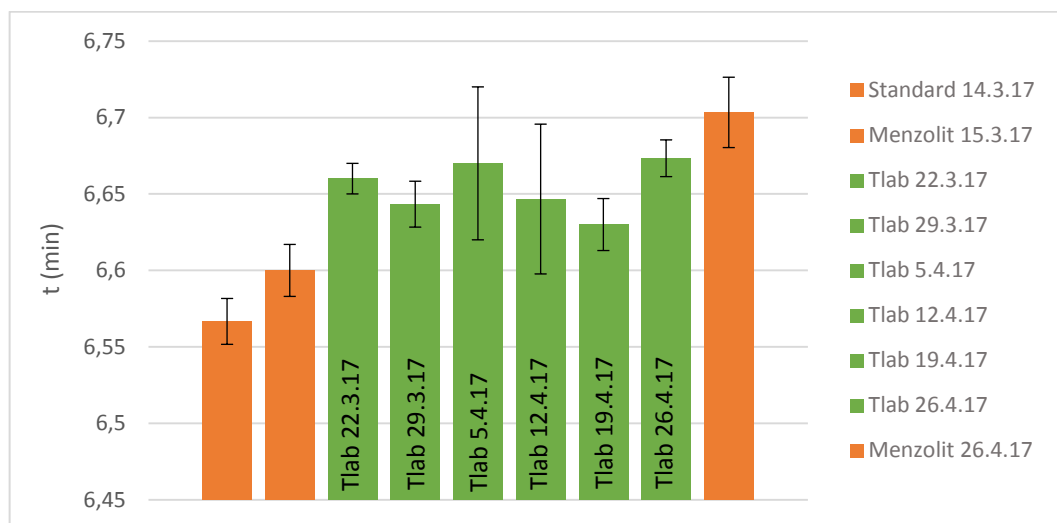
Obr. 39 – Maximální hodnota S'



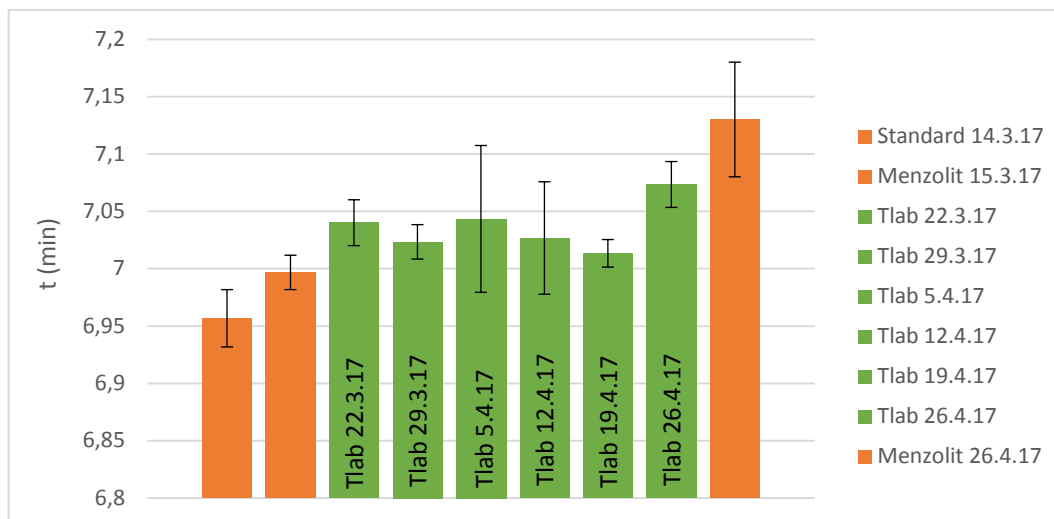
Obr. 40 – Čas dosažení maximální rychlosti vytvrzení



Obr. 41 – Čas dosažení 10% vytvrzení



Obr. 42 – Čas dosažení 50% vytvrzení



Obr. 43 – Čas dosažení 90% vytvrzení

V případě vzorku, který byl ponechán při laboratorní teplotě bylo dosaženo nejvyššího času maximální rychlosti síťování Time@Max (S' Rate) 6,69 min, u vzorku měřeného 5.4.17. Tato hodnota je srovnatelná se vzorkem měřeným 26.4.17, kdy čas dosažení maximální rychlosti vytvrzení vyšel stejně. Vzorky mají také nejvyšší rychlost u 50% vytvrzení. Čas dosažení 90% vytvrzení byl nejvyšší u vzorku měřeného 26.4.17. Tyto vzorky 5.4.17 a 26.4.17 tedy síťovali nej-pomaleji. Čas dosažení 10% vytvrzení je nejvyšší u vzorku měřeného 22.3.17. Nejrychleji došlo k síťování u vzorku měřeného 19.4.17 a 22.3.17.

U všech parametrů byly dosaženy vyšší rozptyly, které jsou nejvyšší pro vzorky měřené 5.4.17 a 12.4.17. Nejrychleji ze všech vzorků síťuje Standard 14.3.17. V porovnání se vzorkem Menzolit 26.4.17, který byl měřen po 43 dnech od Standardu, došlo zde k nárůstu všech měřených parametrů a rozptyly jsou vyšší. Jednotlivé parametry můžeme vidět v Tabulce 11. Vynesení parametrů S'Rate@Max (S' Rate), Time@Max (S' Rate), Time@10% cure S', Time@50% cure S' a Time@90% cure S' můžeme vidět na Obr. 39 až Obr. 43.

- **Tled**

Datum měření: od 22. 3. 2017 do 26. 4. 2017

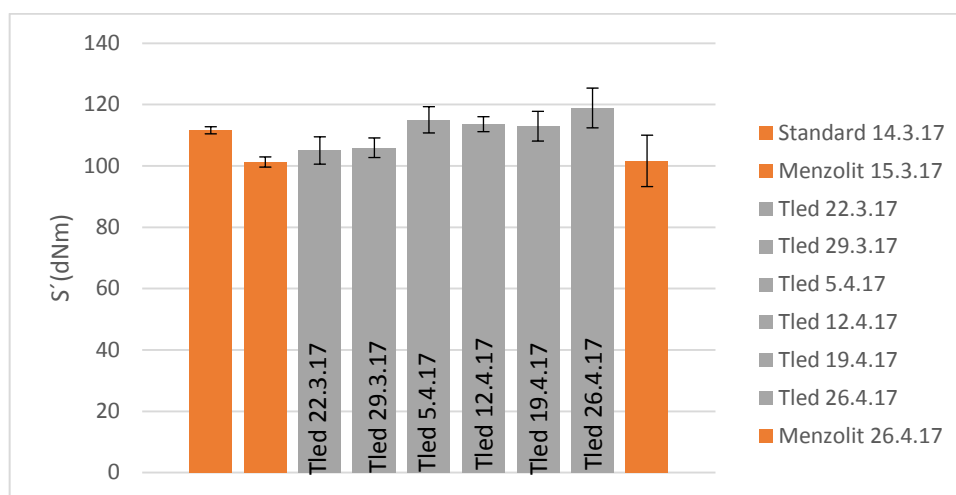
Směs ponechána při laboratorní teplotě ($T = 9\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Tabulka 12 – Parametry pro Tled (od 22.3.17 do 26.4.17)

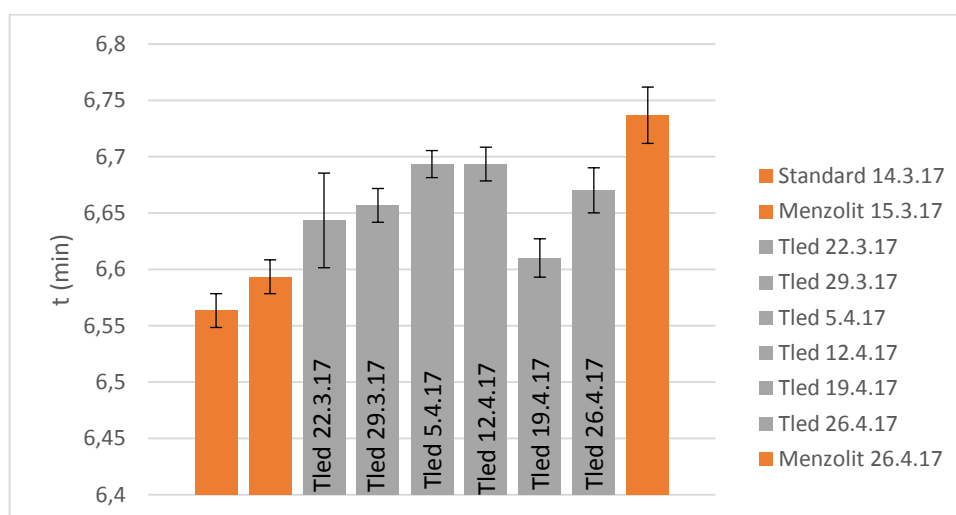
	S'Rate@Max (S' Rate) (dNm)	Time@Max (S' Rate) (min)	Time@10% cure S' (min)	Time@50% cure S' (min)	Time@90% cure S' (min)	S'@Min S'(ML) (dNm)	S'@Max S'(MH) (dNm)
Tled 22.3.17							
Vz.1	109,808	6,69	6,32	6,68	7,03	0,871	81,489

Vz.2	104,170	6,61	6,24	6,60	6,97	3,720	83,070
Vz.3	101,014	6,63	6,26	6,64	7,04	1,127	81,653
Median	104,170	6,63	6,26	6,64	7,03	1,127	81,653
Průměr	104,997	6,64	6,27	6,64	7,01	1,906	82,071
Odchylka	4,455	0,042	0,042	0,040	0,038	1,576	0,869
Var.koeff. (%)	4,243	0,627	0,664	0,602	0,539	82,695	1,059
Tled 29.3.17							
Vz.1	107,336	6,64	6,29	6,64	7,00	3,546	83,957
Vz.2	102,224	6,67	6,28	6,67	7,06	1,171	84,499
Vz.3	108,100	6,66	6,29	6,66	7,02	0,982	82,413
Median	107,336	6,66	6,29	6,66	7,02	1,171	83,957
Průměr	105,887	6,66	6,29	6,66	7,03	1,899	83,623
Odchylka	3,195	0,015	0,006	0,015	0,031	1,429	1,082
Var. Koeff. (%)	3,017	0,229	0,092	0,229	0,435	75,218	1,294
Tled 5.4.17							
Vz.1	119,878	6,70	6,31	6,68	7,04	1,165	89,438
Vz.2	113,244	6,70	6,29	6,68	7,06	1,095	89,600
Vz.3	111,853	6,68	6,31	6,67	7,04	2,895	89,801
Median	113,244	6,70	6,31	6,68	7,04	1,165	89,600
Průměr	114,992	6,69	6,30	6,68	7,05	1,718	89,613
Odchylka	4,288	0,012	0,012	0,006	0,012	1,019	0,182
Var.koeff. (%)	3,729	0,173	0,183	0,086	0,164	59,338	0,203
Tled 12.4.17							
Vz.1	114,549	6,68	6,28	6,66	7,02	0,938	98,100
Vz.2	110,797	6,71	6,31	6,70	7,08	1,029	88,840
Vz.3	115,373	6,69	6,28	6,67	7,03	1,017	89,968
Median	114,549	6,69	6,28	6,67	7,03	1,017	89,968
Průměr	113,573	6,69	6,29	6,68	7,04	0,995	92,303
Odchylka	2,439	0,015	0,017	0,021	0,032	0,049	5,052
Var.koeff. (%)	2,148	0,228	0,275	0,312	0,456	4,971	5,474
Tled 19.4.17							
Vz.1	117,138	6,62	6,23	6,61	6,98	1,082	91,270
Vz.2	113,983	6,59	6,21	6,59	6,99	1,214	91,525
Vz.3	107,634	6,62	6,23	6,61	7,01	3,479	91,764
Median	113,983	6,62	6,23	6,61	6,99	1,214	91,525
Průměr	112,918	6,61	6,22	6,61	6,99	1,925	91,520

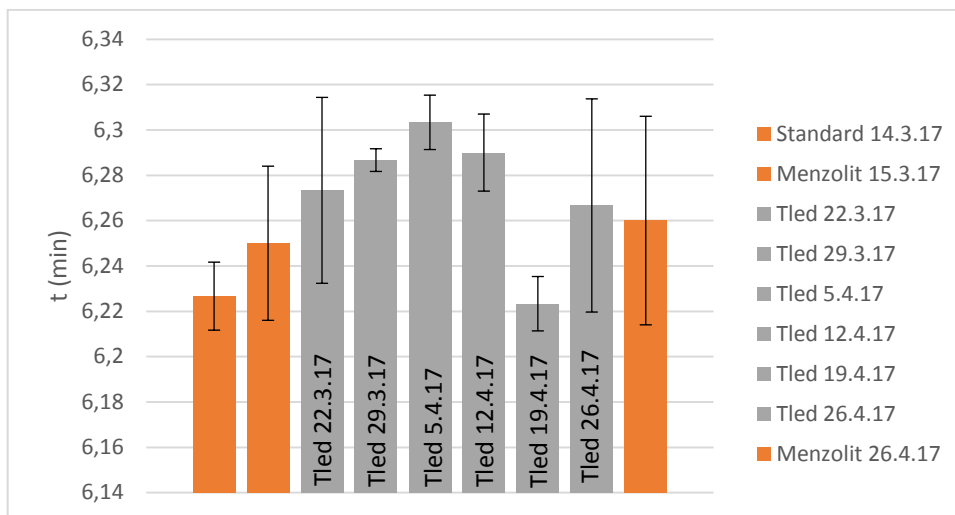
Odchylka	4,841	0,017	0,012	0,012	0,015	1,347	0,247
Var.koeff. (%)	4,287	0,262	0,186	0,175	0,218	69,996	0,269
Tled 26.4.17							
Vz.1	125,955	6,65	6,25	6,63	6,99	1,222	96,419
Vz.2	117,374	6,69	6,32	6,68	7,06	3,762	94,899
Vz.3	113,235	6,67	6,23	6,64	7,02	1,644	95,573
Median	117,374	6,67	6,25	6,64	7,02	1,644	95,573
Průměr	118,855	6,67	6,27	6,65	7,02	2,209	95,630
Odchylka	6,488	0,020	0,047	0,026	0,035	1,361	0,762
Var.koeff. (%)	5,459	0,299	0,754	0,398	0,500	61,607	0,796



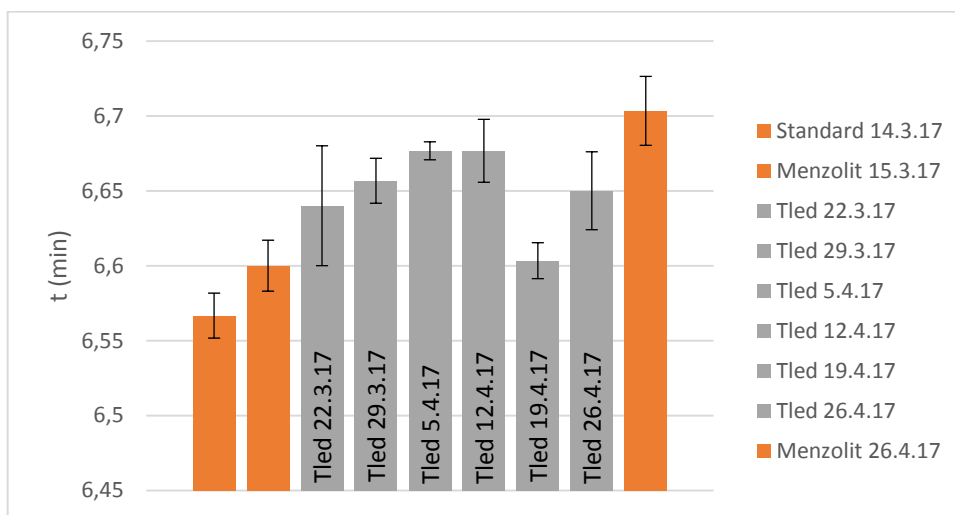
Obr. 44 – Maximální hodnota S'



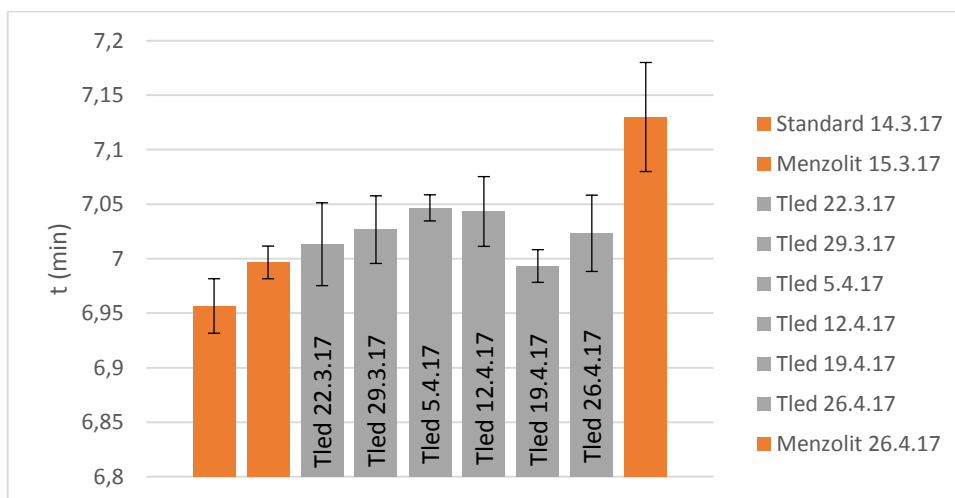
Obr. 45 – Čas dosažení maximální rychlosti vytvrzení



Obr. 46 – Čas dosažení 10% vytvrzení



Obr. 47 – Čas dosažení 50% vytvrzení



Obr. 48 – Čas dosažení 90% vytvrzení

V případě vzorku, který byl ponechán v lednici bylo dosaženo nejvyššího času maximální rychlosti síťování Time@Max (S' Rate) 6,69 min, u vzorku měřeného 5.4.17. Tato hodnota je srovnatelná se vzorkem měřeným 12.4.17, kdy čas dosažení maximální rychlosti vytvrzení vyšel stejně. Tyto vzorky síťovaly tedy nejpomaleji. Naopak nejrychleji síťoval vzorek měřený 19.4.17, kdy Time@Max (S' Rate) je 6,61 min.

U ostatních parametrů můžeme vidět větší rozptyly, nejvyšší rozptyly u všech vzorků můžeme pozorovat na Obr. 46, Čas dosažení 10% vytvrzení. Lze také pozorovat postupný nárůst parametrů po vzorek měřený 5.4.17, za ním již naopak dochází k postupnému poklesu parametrů. Nejrychleji ze všech vzorků opět síťuje Standard 14.3.17.

Jednotlivé parametry můžeme vidět v Tabulce 12. Vynesení parametrů S'Rate@Max (S' Rate), Time@Max (S' Rate), Time@10% cure S', Time@50% cure S' a Time@90% cure S' můžeme vidět na Obr. 44 až Obr. 48.

- **Tsuš**

Datum měření: od 22. 3. 2017 do 26. 4. 2017

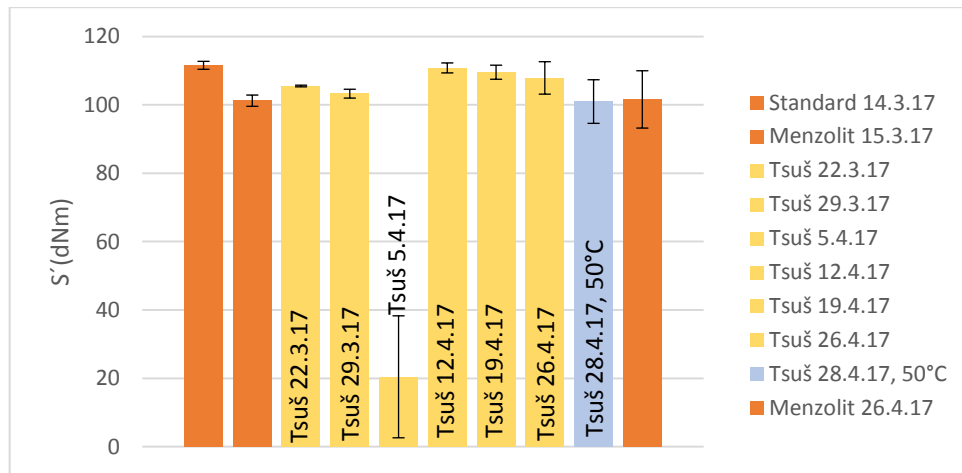
Směs ponechána při laboratorní teplotě ($T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Tabulka 13 – Parametry pro Tsuš (od 22. 3. 17 do 26. 4. 17)

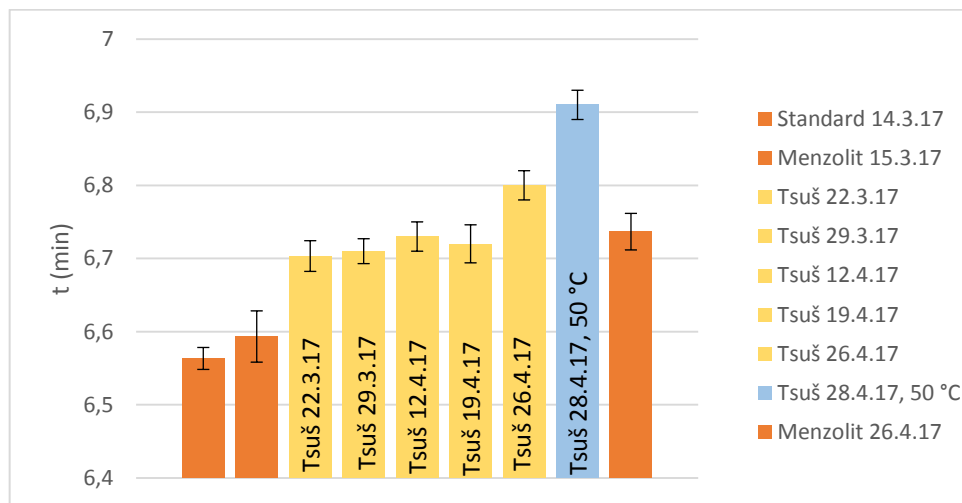
	S'Rate@Max (S' Rate) (dNm)	Time@Max (S' Rate) (min)	Time@10% cure S' (min)	Time@50% cure S' (min)	Time@90% cure S' (min)	S'@Min S'(ML) (dNm)	S'@Max S'(MH) (dNm)
Tsuš 22.3.17							
Vz.1	105,819	6,71	6,35	6,71	7,09	1,025	80,952
Vz.2	105,391	6,72	6,36	6,72	7,10	1,063	81,565
Vz.3	105,368	6,68	6,35	6,69	7,07	2,906	81,944
Median	105,391	6,71	6,35	6,71	7,07	1,063	81,565
Průměr	105,526	6,70	6,35	6,71	7,09	1,665	81,487
Odchylka	0,254	0,021	0,006	0,015	0,015	1,075	0,501
Var.koeff. (%)	0,241	0,311	0,091	0,228	0,216	64,589	0,614
Tsuš 29.3.17							
Vz.1	104,754	6,70	6,34	6,70	7,09	1,082	82,806
Vz.2	102,783	6,70	6,32	6,71	7,11	1,428	84,017
Vz.3	102,326	6,73	6,39	6,74	7,13	3,466	83,798
Median	102,783	6,70	6,34	6,71	7,11	1,428	83,798
Průměr	103,288	6,71	6,35	6,72	7,11	1,992	83,540
Odchylka	1,290	0,017	0,036	0,021	0,020	1,288	0,645
Var. Koeff.	1,249	0,258	0,568	0,309	0,281	64,668	0,772

(%)							
Tsuš 5.4.17							
Vz.1	28,542	6,20	1,35	5,86	6,78	16,644	77,008
Vz.2	32,820	6,12	4,66	5,92	6,72	17,698	76,796
Vz.3	0	0	0	0	0	0	0
Median	28,542	6,12	1,35	5,86	6,72	16,644	76,796
Průměr	20,454	4,12	2,00	3,93	4,50	11,447	51,268
Odchylka	17,842	3,557	2,398	3,401	3,897	9,928	44,399
Var.koeff. (%)	87,232	86,608	119,686	86,606	86,605	86,725	86,603
Tsuš 12.4.17							
Vz.1	109,128	6,75	6,36	6,75	7,14	1,228	90,073
Vz.2	111,775	6,71	6,36	6,71	7,09	4,082	90,996
Vz.3	111,513	6,73	6,35	6,73	7,13	1,394	90,649
Median	111,513	6,73	6,36	6,73	7,13	1,394	90,649
Průměr	110,805	6,73	6,36	6,73	7,12	2,235	90,573
Odchylka	1,459	0,020	0,006	0,020	0,026	1,602	0,466
Var.koeff. (%)	1,316	0,297	0,091	0,297	0,372	71,688	0,515
Tsuš 19.4.17							
Vz.1	111,909	6,75	6,36	6,74	7,11	2,887	91,073
Vz.2	108,090	6,70	6,33	6,71	7,11	3,354	91,863
Vz.3	108,669	6,71	6,33	6,71	7,11	3,185	91,610
Median	108,669	6,71	6,33	6,71	7,11	3,185	91,610
Průměr	109,556	6,72	6,34	6,72	7,11	3,142	91,515
Odchylka	2,058	0,026	0,017	0,017	0	0,236	0,403
Var.koeff. (%)	1,879	0,394	0,273	0,258	0	7,525	0,441
Tsuš 26.4.17							
Vz.1	112,418	6,82	6,38	6,80	7,19	1,110	94,944
Vz.2	108,288	6,77	6,35	6,77	7,19	1,262	95,608
Vz.3	102,957	6,81	6,35	6,80	7,24	1,868	96,267
Median	108,288	6,81	6,35	6,80	7,19	1,262	95,608
Průměr	107,888	6,80	6,36	6,79	7,21	1,413	95,606
Odchylka	4,743	0,026	0,017	0,017	0,029	0,401	0,662
Var.koeff. (%)	4,396	0,389	0,272	0,255	0,401	28,374	0,692
Tsuš, 50 °C, 28.4.17							
Vz.1	104,900	6,91	6,42	6,87	7,28	1,672	95,865
Vz.2	104,415	6,89	6,45	6,88	7,32	3,254	98,446
Vz.3	93,616	6,93	6,49	6,93	7,39	5,795	96,828

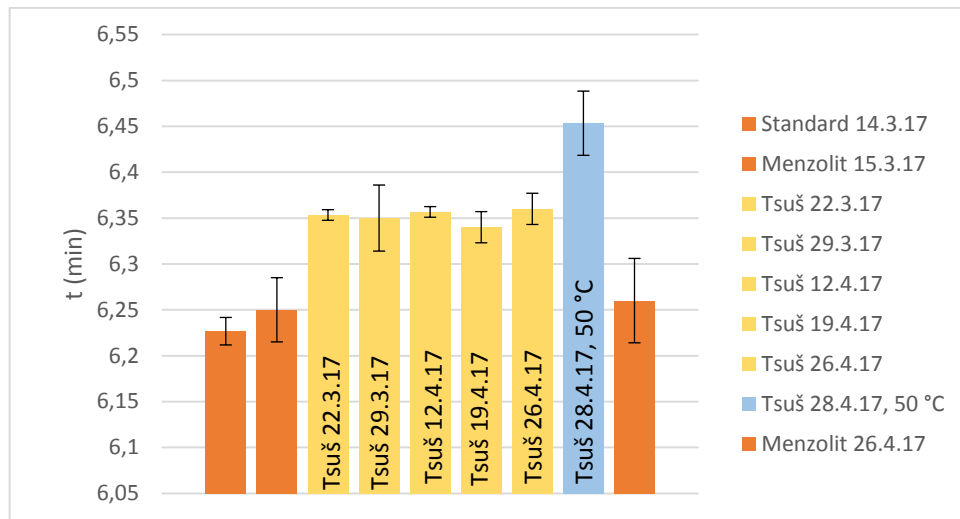
Median	104,415	6,91	6,45	6,88	7,32	3,254	96,828
Průměr	100,977	6,91	6,45	6,89	7,33	3,574	97,046
Odchylka	6,379	0,020	0,035	0,032	0,056	2,080	1,304
Var. koef. (%)	6,318	0,289	0,544	0,466	0,759	58,204	1,344



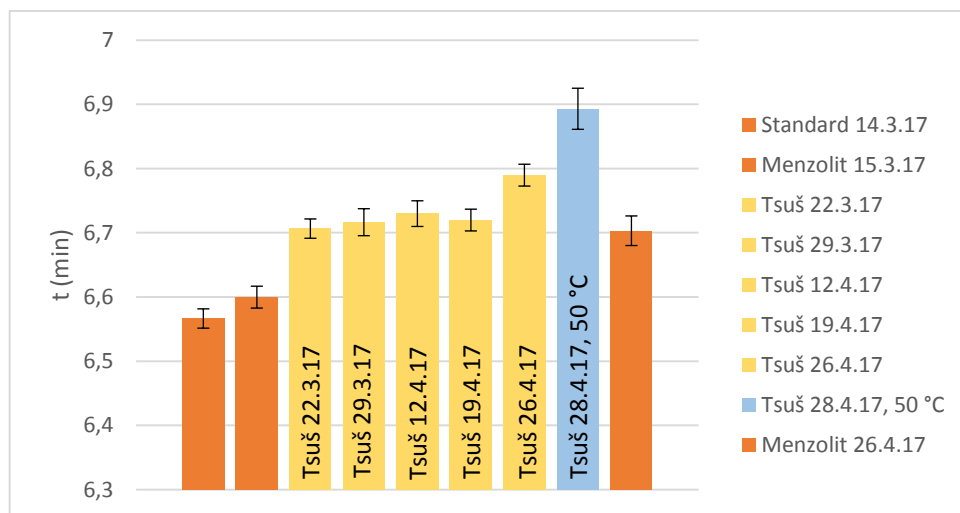
Obr. 49 – Maximální hodnota S'



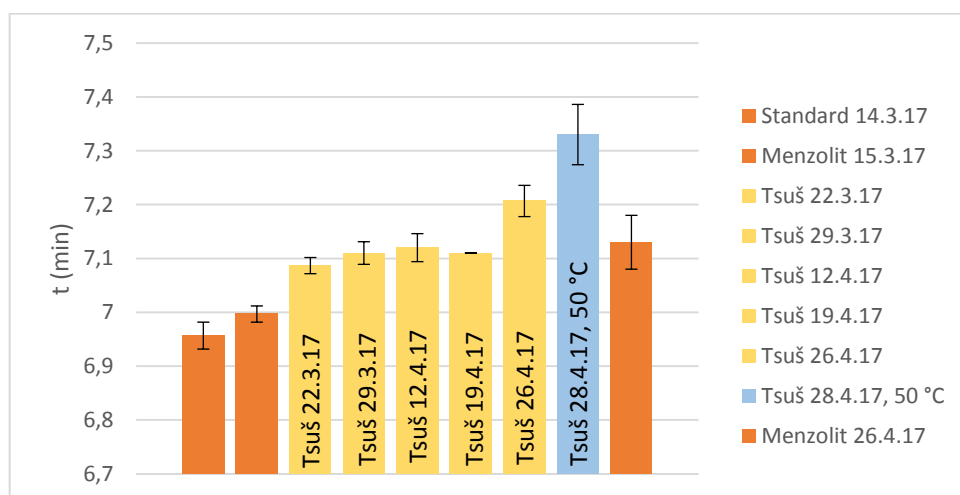
Obr. 50 – Čas dosažení maximální rychlosti vytvrzení



Obr. 51 – Čas dosažení 10% vytvrzení



Obr. 52 – Čas dosažení 50% vytvrzení



Obr. 53 – Čas dosažení 90% vytvrzení

V případě vzorku, který byl ponechán v sušárně bylo dosaženo nejvyššího času maximální rychlosti síťování Time@Max (S' Rate) 6,80 min u vzorku měřeného 26.4.17. Úplně nejvyšší hodnotu tohoto parametru však dosáhl vzorek měřený 28.4.17, kdy Time@Max (S' Rate) je 6,91 min. Jedná se o vzorek, který byl ponechán 2 dny při vyšší teplotě, kdy byla teplota sušárny změněna na 50 °C. Tyto zmíněné vzorky síťovaly nejpomaleji. Naopak nejrychleji síťoval vzorek měřený 22.3.17, kdy Time@Max (S' Rate) je 6,70 min.

U ostatních parametrů můžeme vidět velké změny v rozptylu. Také lze v obrázcích pozorovat, že jsou jednotlivé parametry téměř srovnatelné. Vzorek měřený 5.4.17 je zaznamenán pouze v Obr. 49, jedná se totiž o vzorek, který byl vytvrzen nechtěnou změnou teploty v sušárně, vykazoval tedy velmi velké rozptyly. Nelze jeho parametry použít.

Nejrychleji opět síťuje Standard 14.3.17. Jednotlivé parametry můžeme vidět v Tabulce 13. Vynešení parametrů S'Rate@Max (S' Rate), Time@Max (S' Rate), Time@10% cure S', Time@50% cure S' a Time@90% cure S' můžeme vidět na Obr. 49 až Obr. 53.

- **Tmraz**

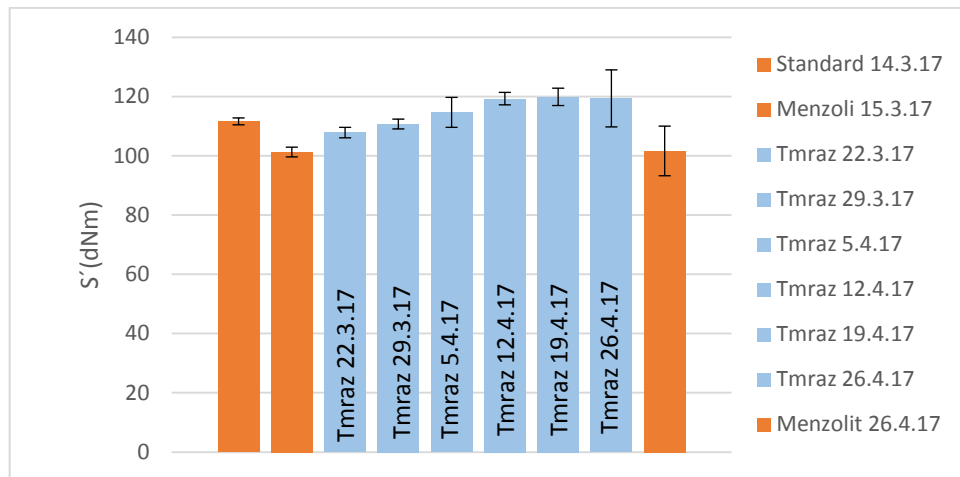
Datum měření: od 22. 3. 2017 do 26. 4. 2017

Směs ponechána při laboratorní teplotě (T = -15 °C)

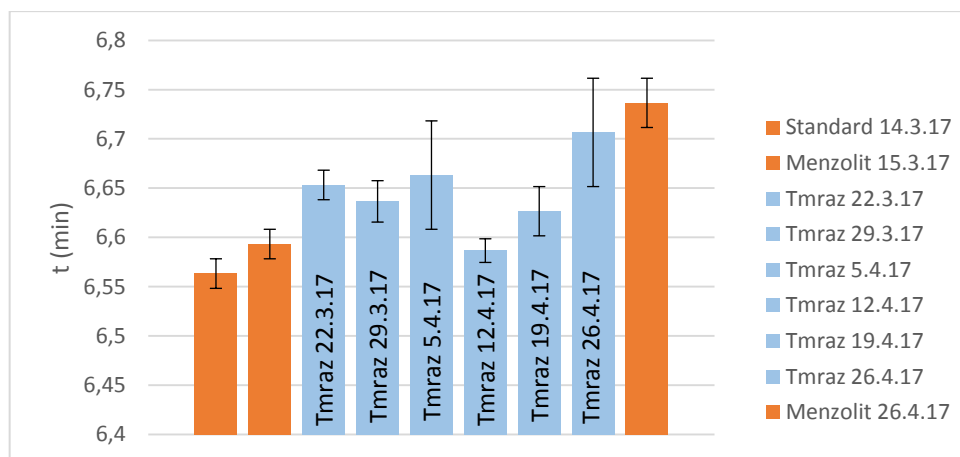
Tabulka 14 – Parametry pro Tmraz (od 22.3.17 do 26.4.17)

	S'Rate@Max (S' Rate) (dNm)	Time@Max (S' Rate) (min)	Time@10% cure S' (min)	Time@50% cure S' (min)	Time@90% cure S' (min)	S'@Min S'(ML) (dNm)	S'@Max S'(MH) (dNm)
Tmraz 22.3.17							
Vz.1	105,763	6,67	6,29	6,66	7,04	1,086	82,331
Vz.2	108,613	6,65	6,29	6,64	7,01	1,020	81,374
Vz.3	109,018	6,64	6,28	6,63	6,99	1,064	81,373
Median	108,613	6,65	6,29	6,64	7,01	1,064	81,374
Průměr	107,798	6,65	6,29	6,64	7,01	1,057	81,693
Odchylka	1,774	0,015	0,006	0,015	0,025	0,033	0,553
Var.koeff. (%)	1,646	0,229	0,092	0,229	0,359	3,180	0,677
Tmraz 29.3.17							
Vz.1	108,763	6,66	6,29	6,65	7,00	0,897	81,168
Vz.2	111,707	6,62	6,26	6,61	6,97	0,963	82,704
Vz.3	111,603	6,63	6,28	6,63	6,98	1,151	82,649
Median	111,603	6,63	6,28	6,63	6,98	0,963	82,649
Průměr	110,691	6,64	6,28	6,63	6,98	1,004	82,174

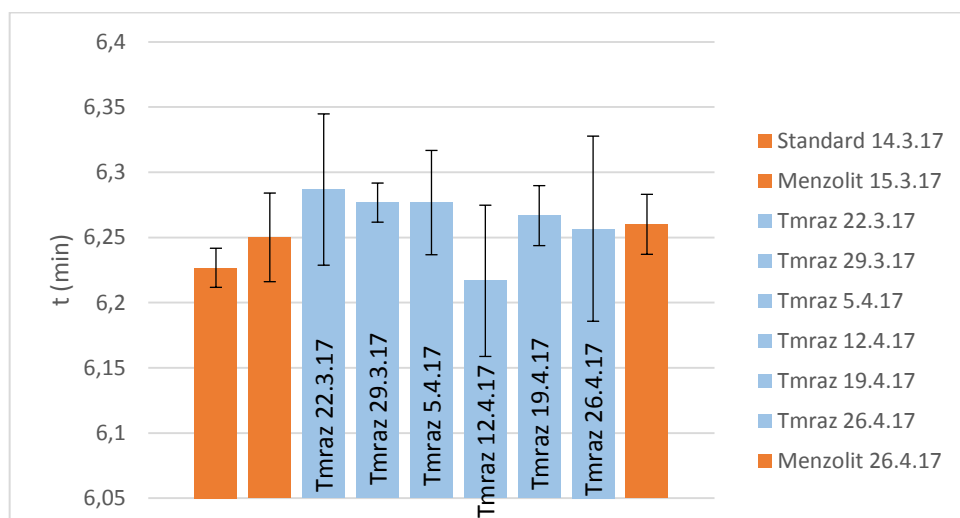
Odchylka	1,671	0,021	0,015	0,020	0,015	0,132	0,871
Var. Koeff. (%)	1,509	0,314	0,243	0,302	0,219	13,131	1,060
Tmráz 5.4.17							
Vz.1	120,319	6,61	6,24	6,60	6,95	1,231	89,201
Vz.2	112,978	6,72	6,32	6,74	7,07	1,150	88,536
Vz.3	110,600	6,66	6,27	6,65	7,04	1,547	89,640
Median	112,978	6,66	6,27	6,65	7,04	1,231	89,201
Průměr	114,632	6,66	6,28	6,65	7,02	1,309	89,126
Odchylka	5,066	0,055	0,041	0,050	0,062	0,209	0,556
Var.koeff. (%)	4,419	0,827	0,644	0,752	0,889	16,021	0,624
Tmráz 12.4.17							
Vz.1	120,445	6,58	6,22	6,57	6,93	1,002	89,033
Vz.2	120,525	6,58	6,21	6,57	6,94	1,321	90,459
Vz.3	116,829	6,60	6,22	6,59	6,96	1,321	90,435
Median	120,445	6,58	6,22	6,57	6,94	1,321	90,435
Průměr	119,266	6,59	6,22	6,58	6,94	1,215	89,976
Odchylka	2,111	0,012	0,006	0,012	0,015	0,184	0,816
Var.koeff. (%)	1,770	0,175	0,093	0,176	0,219	15,163	0,907
Tmráz 19.4.17							
Vz.1	123,196	6,63	6,28	6,63	6,98	0,906	89,932
Vz.2	118,717	6,65	6,28	6,64	7,01	0,910	90,362
Vz.3	117,688	6,60	6,24	6,60	6,97	1,002	98,995
Median	118,717	6,65	6,28	6,63	6,98	0,910	90,362
Průměr	119,867	6,63	6,27	6,62	6,99	0,939	93,096
Odchylka	2,929	0,025	0,023	0,021	0,021	0,054	5,113
Var.koeff. (%)	2,443	0,379	0,369	0,314	0,298	5,781	5,492
Tmráz 26.4.17							
Vz.1	108,406	6,68	6,18	6,63	7,02	2,915	94,381
Vz.2	122,997	6,77	6,32	6,73	7,09	1,536	97,386
Vz.3	126,597	6,67	6,27	6,65	7,00	3,415	97,630
Median	122,997	6,68	6,27	6,65	7,02	2,915	97,386
Průměr	119,333	6,71	6,26	6,67	7,04	2,622	96,466
Odchylka	9,633	0,055	0,071	0,053	0,047	0,973	1,809
Var.koeff. (%)	8,072	0,821	1,134	0,793	0,672	37,115	1,876



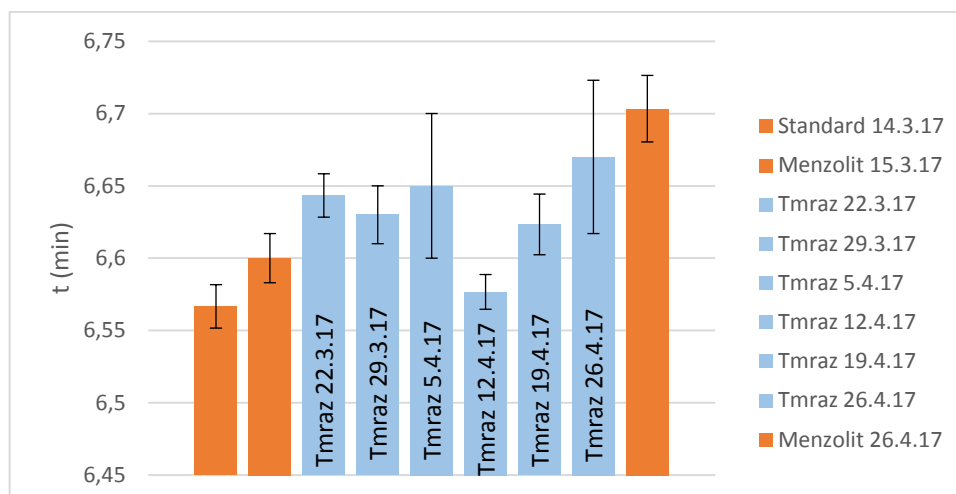
Obr. 54 – Maximální hodnota S'



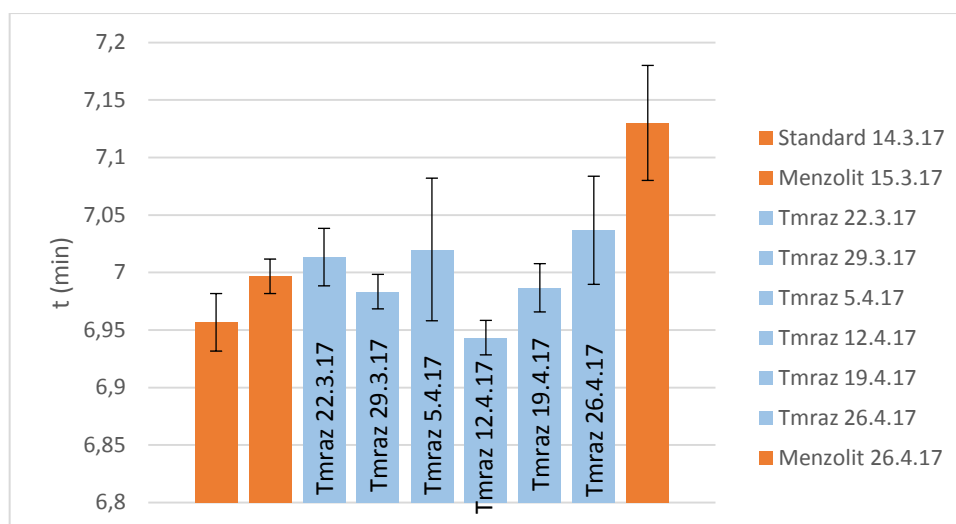
Obr. 55 – Čas dosažení maximální rychlosti vytvrzení



Obr. 56 – Čas dosažení 10% vytvrzení



Obr. 57 – Čas dosažení 50% vytvrzení



Obr. 58 – Čas dosažení 90% vytvrzení

V případě vzorku, který byl ponechán v mrazáku bylo dosaženo nejvyšší maximální rychlosti síťování Time@Max (S' Rate) 6,71 min, u vzorku měřeného 26.4.17, který má i nejvyšší rychlost u 50% a 90% vytvrzení. Tento vzorek tedy síťuje nejpomaleji. Naopak nejrychleji síťuje vzorek měřený 12.4.17, kdy hodnota Time@Max (S' Rate) je 6,58 min. Na rozdíl od ostatních vzorků Tlab, Tled a Tmraz, kdy nejrychleji ze všech vzorků síťoval Standard, dosahuje u Tmraz nejrychlejšího síťování ze všech vzorků, vzorek měřený 12.4.17.

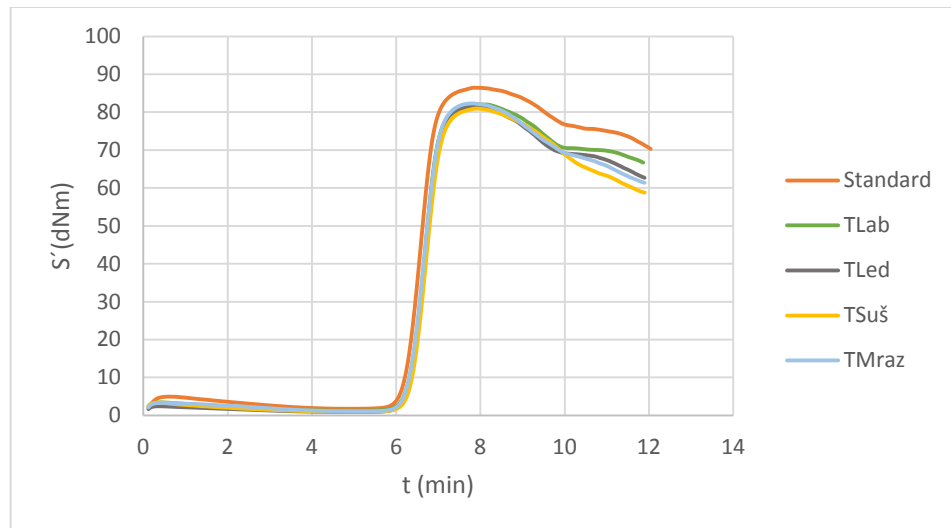
U ostatních parametrů můžeme vidět rozdíly v rozptylu. Nejvyšší rozptyly můžeme vidět u všech vzorků při 10% vytvrzení.

Jednotlivé parametry můžeme vidět v Tabulce 14. Vynesení parametrů S'Rate@Max (S' Rate), Time@Max (S' Rate), Time@10% cure S', Time@50% cure S' a Time@90% cure S' můžeme vidět na Obr. 54 až Obr. 58. Dále můžeme u tohoto typu skladování sledovat nejnižší hodnoty dosažené

pro minimální hodnotu kroutícího momentu $S'_{@Min}$ $S'(ML)$, které by mohly sloužit pro hodnocení tokového chování BMC.

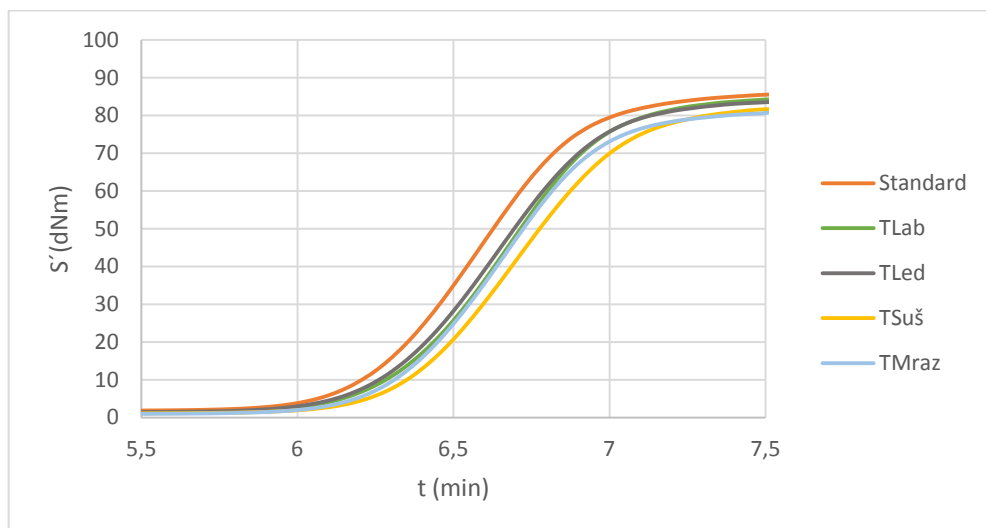
Vyhodnocení závislosti kroutícího momentu na čase pro všechny teploty

- 22.3.17



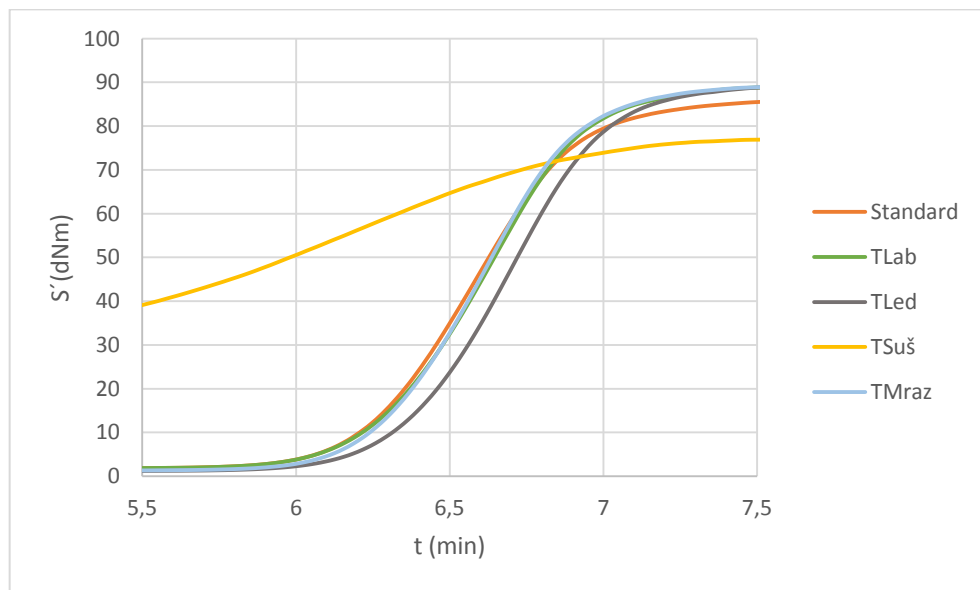
Obr. 59 – Závislost kroutícího momentu na čase

- 29.3.17



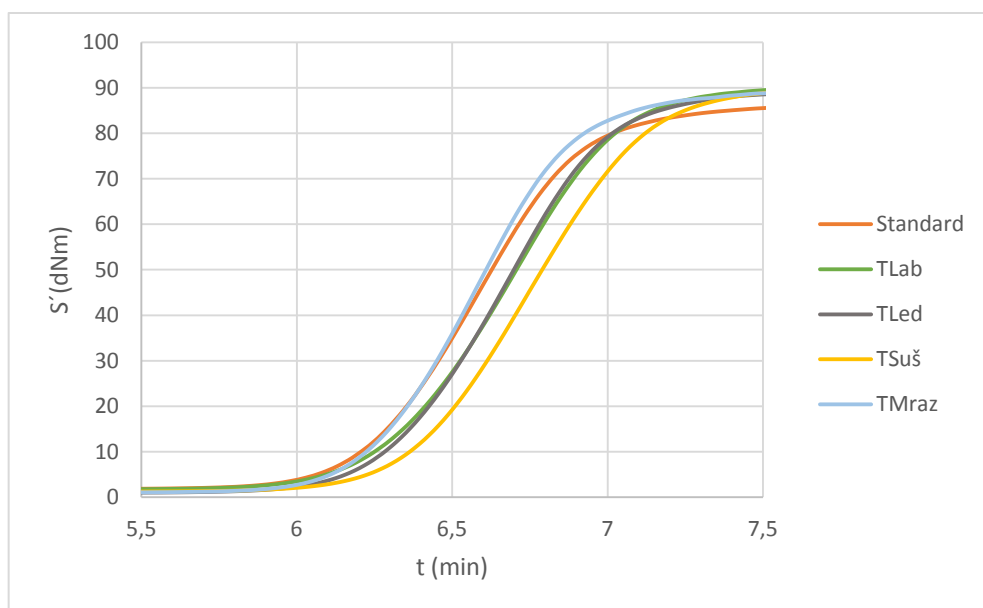
Obr. 60 – Závislost kroutícího momentu na čase

- 5.4.17



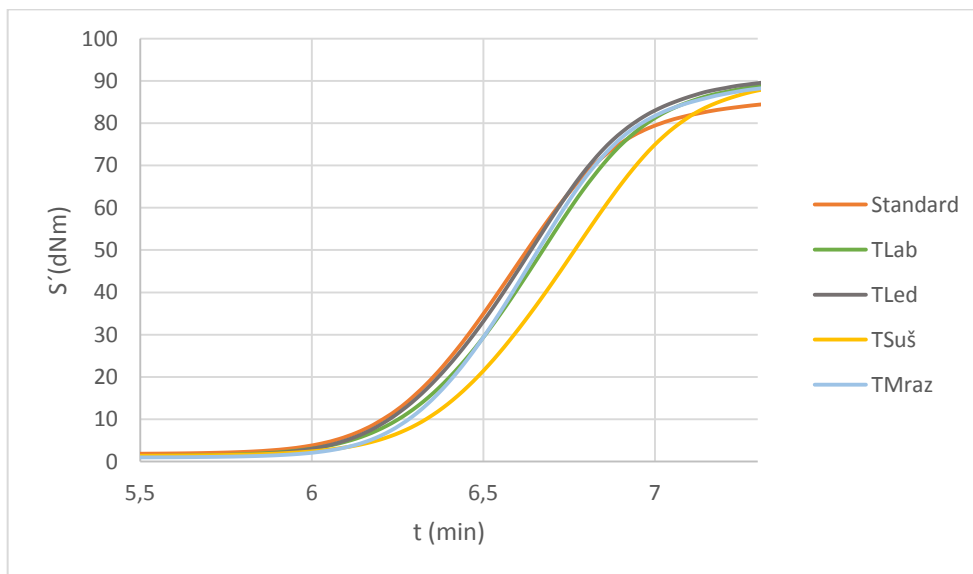
Obr. 61 – Závislost kroučícího momentu na čase

- 12.4.17



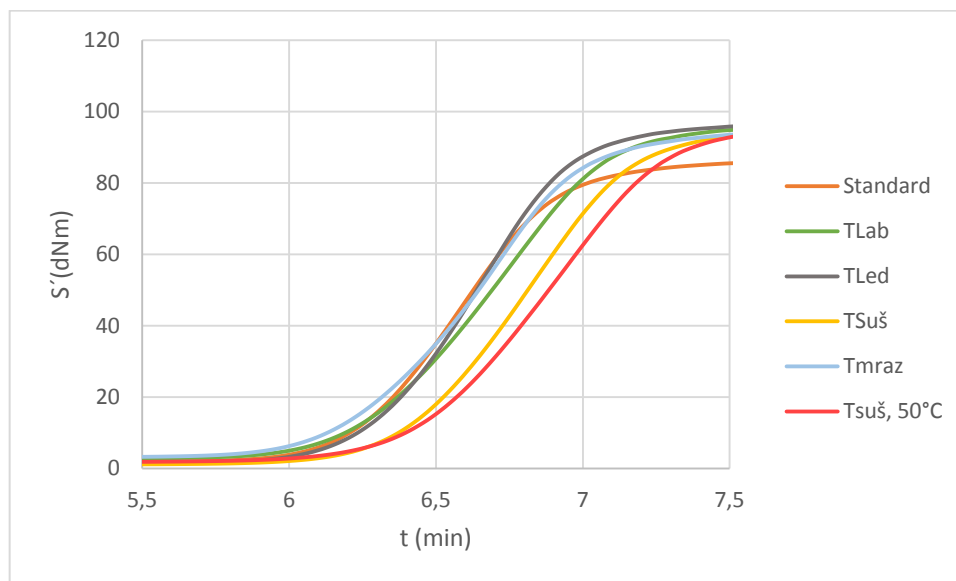
Obr. 62 – Závislost kroučícího momentu na čase

- 19.4.17



Obr. 63 – Závislost kroučícího momentu na čase

- 26.4.17



Obr. 64 – Závislost kroučícího momentu na čase

Na Obr. 59 až Obr. 64 můžeme vidět závislost kroučícího momentu na čase, pro všechny teploty skladování a Standard. Tato závislost vychází pro všechny téměř stejně Obr. 59. Na Obr. 61, měření Tsuš 5.4.17 můžeme vidět velký posun křivky mimo, což způsobilo to, že došlo k vytvrzení vzorku kvůli nechtěné změně teploty v sušárně. Tento výsledek nelze považovat za vhodný pro klasifikaci BMC. Na ostatních obrázcích můžeme postupně posouvání křivky u vzorků, které byly skladovány při vyšší teplotě.

7.4 Výsledky tokových vlastností

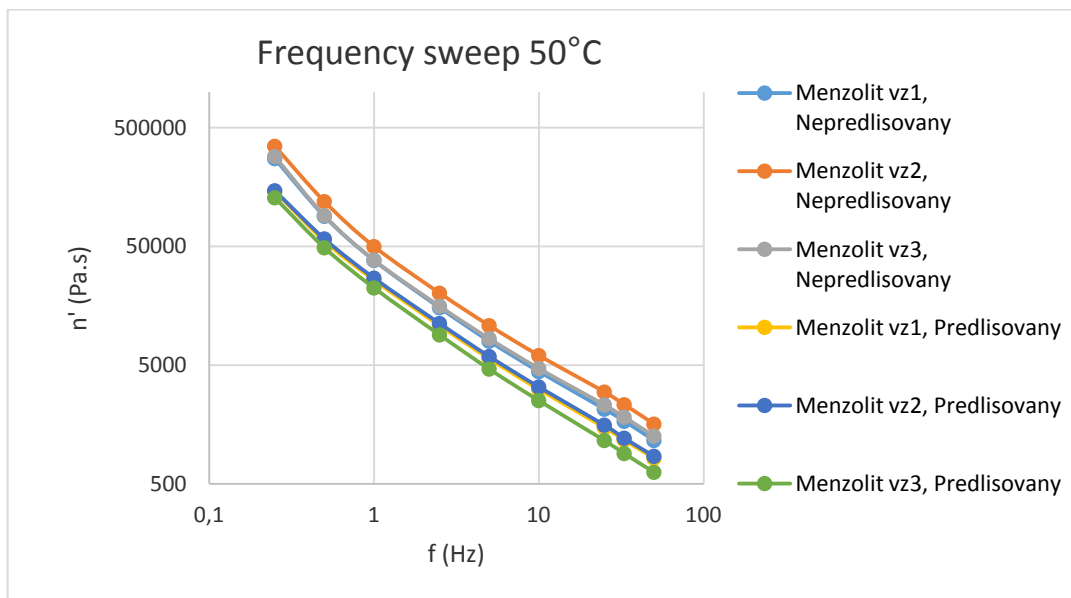
- **Menzolit 30.9.16**

Datum měření: 9. 11. 2016

Předlisovaný vs. Nepředlisovaný

Tabulka 15 – Frekvence a viskozita, pro Předlisovaný a Nepředlisovaný, při 50 °C

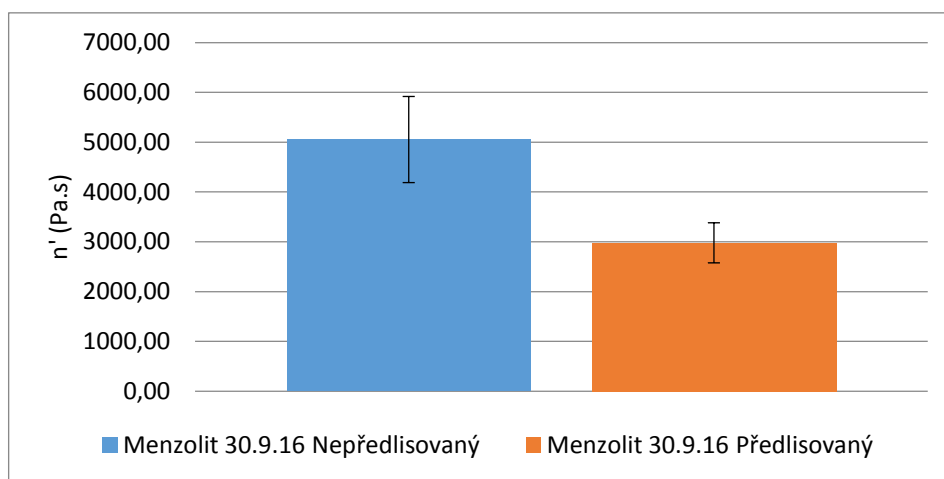
Freq (Hz)	Nepředlisovaný			Předlisovaný		
	vz1	vz2	vz3	vz1	vz2	vz3
0,25	274814	348852	286294	145927	147191	128581
0,5	89748	119368	90928	55707	57909	48781
1	38154	49894	38395	26078	27069	22387
2,5	15253	20209	15702	10786	11233	9007
5	7975	10777	8384	5680	5924	4645
10	4421	6037	4696	3130	3281	2521
25	2134	2973	2319	1494	1566	1163
33	1688	2327	1830	1171	1216	903
50	1163	1597	1266	823	856	628



Obr. 65 – Závislost viskozity na frekvenci při 50 °C

Tabulka 16 – Parametry viskozity pro 10 Hz

	Nepředlisovaný	Předlisovaný
	$\eta'@10.00$ Hz	$\eta'@10.00$ Hz
Vz.1	4421	3130
Vz.2	6037	3281
Vz.3	4696	2521
Median	4696	3130
Průměr	5051,33	2977,33
Odchylka	864,6157	402,3436
Var. koef. (%)	17,1166	13,5136



Obr. 66 – Viskozita při 10 Hz

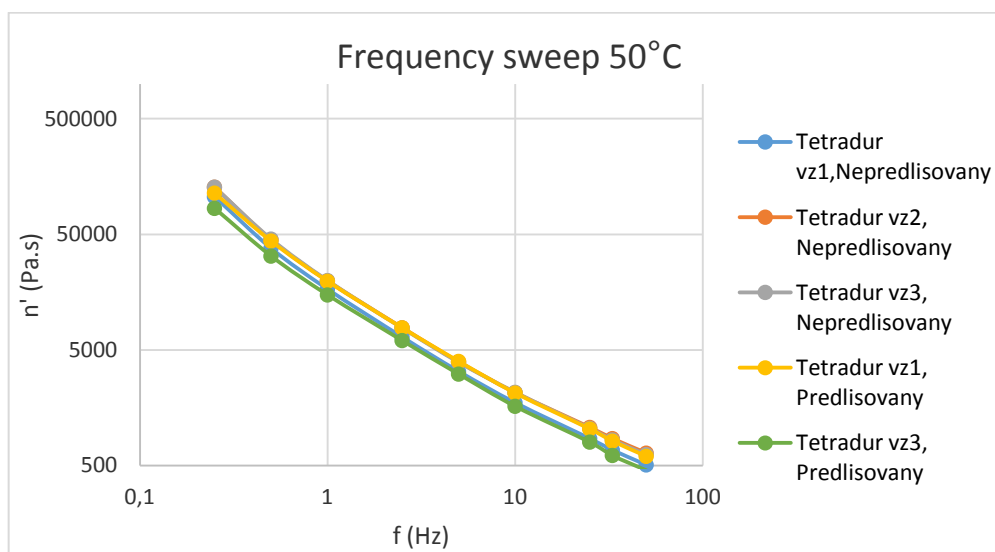
- **Tetradur 30.9.16**

Datum měření: 23. 11. 2016

Předlisovaný vs. Nepředlisovaný

Tabulka 17 - Frekvence a viskozita, pro Předlisovaný a Nepředlisovaný, při 50 °C

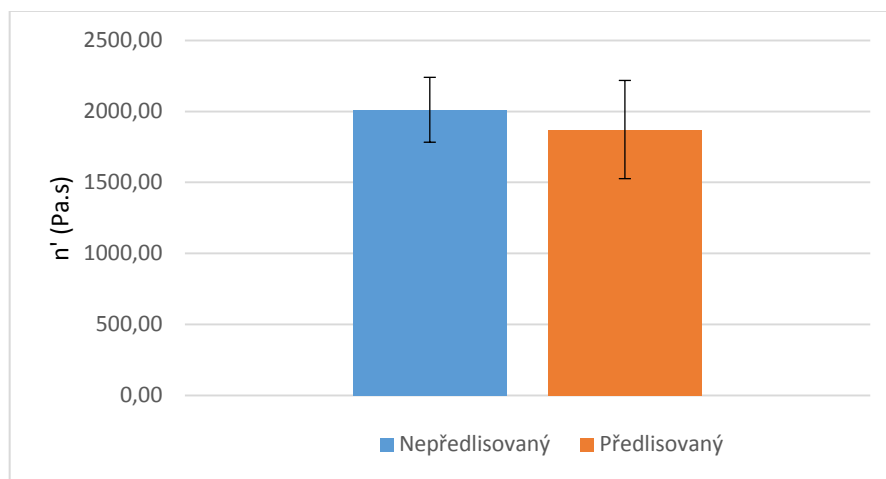
Freq (Hz)	Nepředlisovaný			Předlisovaný		
	vz1	vz2	vz3	vz1	vz2	vz3
0,25	105551	127786	127943	113558	-	83866
0,5	37799	44757	45483	43743	-	32401
1	16749	19741	19909	19606	-	14942
2,5	6449	7770	7722	7757	-	6023
5	3259	3940	3907	3979	-	3090
10	1747	2137	2148	2116	-	1627
25	855	1068	1048	1034	-	797
33	680	855	832	812	-	611
50	506	640	621	600	-	455



Obr. 67 – Závislost viskozity na frekvenci, při 50 °C

Tabulka 18 - Parametry viskozity pro 10 Hz

	Nepředlisovaný	Předlisovaný
	$\eta'@10.00$ Hz	$\eta'@10.00$ Hz
Vz.1	1747	2116
Vz.2	2137	
Vz.3	2148	1627
Median	2137	1871,5
Průměr	2010,67	1871,50
Odchylka	228,4083	345,7752
Var. koef. (%)	11,3598	18,4758



Obr. 68 – Viskozita při 10 Hz

Na Obr. 65 a 67 můžeme vidět závislost viskozity na frekvenci při 50 °C. V případě Menzolitů je vyšší viskozity dosaženo u Nepředlisovaných vzorků, naopak v případě Tetraduru vyšla viskozita téměř stejná.

Parametry pro klasifikaci BMC můžeme vidět v Tabulce 15 a 17, kde jsou frekvence měření a k nim odpovídající hodnoty viskozit.

Z výsledných parametrů viskozity při 10 Hz Tabulka 16 a 18 je patrné, že měření viskozity na RPA nám dává velmi vysoké rozptyly, měření je tedy nepřesné. Z tohoto důvodu se již dále v měření nepokračovalo. Tokové vlastnosti je tedy lepší provádět na vhodnějším přístroji.

ZÁVĚR

Cílem bylo navrhnout vhodnou metodu měření BMC směsí, které se standardně používají na výrobu světlometů, pro měření vytvrzovacích charakteristik a tokových vlastností na RPA, které je především na měření kaučuků a kaučukových směsí.

BMC směs byla tedy rozdělena na čtyři části, které byly poté uloženy při různých podmínkách skladování. Takto připravené směsi byly měřeny na RPA. K měření tokových vlastností byla zvolena metoda, při které docházelo k izotermnímu kroku při teplotě 50 °C po dobu 1 min, při 1,67 Hz a deformaci 0,275 %. Dále došlo k frekvenčnímu kroku 0,25-50 Hz při 50 °C a deformaci 13 %. Posledním krokem byl deformační krok 1-500% při 50 °C a frekvenci 0,20 Hz.

Pro popis vytvrzování lisovacích hmot BMC byla navržena metoda, při které jako první docházelo k ustálení vzorků na teplotě 50 °C/min. Dalším krokem byl ohřev vzorku z 50 °C na 150 °C rychlostí 10 °C/min, při frekvenci 1,67 Hz a úhlu deformace 0,05 °. Poslední byl izotermní krok při 150 °C po dobu 2 min při frekvenci 1,67 Hz a úhlu deformace 0,05 °. Přičemž každá směs byla měřena třikrát z důvodu reprodukovatelnosti měření.

Pro hodnocení vlastností síťovací reakce reaktoplastických materiálů se používá vytvrzovací křivka, což je závislost určité charakteristické vlastnosti, která se mění s časem a to v průběhu síťování. Pro hodnocení BMC byla sledována změna kroutícího momentu s časem. RPA se jeví jako vhodná metoda k hodnocení vytvrzovacích charakteristik. Na základě měření se pro popis vytvrzování na RPA osvědčily tyto parametry: čas dosažení maximální rychlosti síťování, čas dosažení 10% vytvrzení, čas dosažení 50% vytvrzení a čas dosažení 90% vytvrzení. Ostatní parametry vykazovaly velké rozptyly.

Z vyhodnocení měřených směsí nejrychleji probíhalo síťování pro Standard 14.3.17 a vzorek ponechaný v mrazáku, který byl měřen 12.4.17. Vzorky ponechané v mrazáku vykazovaly jako jediné nejnižší hodnoty pro minimální hodnotu kroutícího momentu $S'_{@Min}$ $S'(ML)$, tento parametr však nelze použít pro hodnocení vytvrzování BMC. Nejpomaleji probíhalo síťování u vzorků ponechaných v sušárně.

Výsledky tokových vlastností vykazovaly velmi velké rozptyly, proto je pro jejich měření nutné použít vhodnější zařízení než RPA.

V měřené oblasti životnosti BMC směsí je vidět, že při různém skladování nedochází k výrazné změně chování v průběhu vytvrzování, je pouze mírný nárůst rozptylů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Abdelbary, A. *Wear of polymers and composites*. Cambridge, MA: Woodhead Publishing, an imprint of Elsevier, 2014. ISBN 9781782421788.
- [2] Cheremisinoff, N. P. *Advanced polymer processing operations*. Westwood, N.J., U.S.A.: Noyes Publications, 1998. ISBN 0815514263.
- [3] Goodman, S. H. *Handbook of thermoset plastics*. 2nd ed. Westwood, N.J.: Noyes Publications, 1998. ISBN 0815514212.
- [4] Menzolit compounding solutions. Products - BMC [online]. [cit. 2016-04-22].
Dostupné z: <http://www.menzolit.com/products/>
- [5] Gao, T., Xie R., Zhang L. at all. Use of Rubber Process Analyzer for Characterizing the Molecular Weight Parameters of Natural Rubber. *International Journal of Polymer Science*. 2015.
- [6] Staab, G. H. *Laminar composites*. Boston: Butterworth-Heinemann, 1999. ISBN 0-7506-7124-6.
- [7] Kratochvíl, B., Švorčík V. a Vojtěch D. *Úvod do studia materiálů*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-7080-568-4.
- [8] Vrbka, J. *Mechanika kompozitů*. Fakulta strojního inženýrství VUT Brno, 2008 [cit. 2016-10-17]
- [9] Campbell, F. C. *Structural composite materials*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2010. ISBN 978-1-61503-037-8.
- [10] Milne, I. Ritchie, R. O. Karihaloo, B. *Comprehensive Structural Integrity*, Vol. 1. Elsevier. 2003. ISBN 0-08-043749
- [11] *Composite Materials Handbook*. 2012. ISBN 9780768080599.
- [12] Verma, D., Siddharth J., Xiaolei Z. at al. *Green approaches to biocomposite materials science and engineering*. Hershey, PA: Engineering Science Reference, an imprint of IGI Global, 2016. ISBN 9781522504245.

- [13] Sabu, T., Kuruvilla, J., Koichi, G. at all. *Polymer composites*. 1 st ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. ISBN: 9783527645213
- [14] Schreiber, B. *Premixy polyesterové a epoxydové lisovací hmoty*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965. Makromolekulární látky.
- [15] Rosato, D. V., Rosato D. V. *Plastics engineered product design*. New York: Elsevier Advanced Technology, 2003. ISBN 1856174166.
- [16] SPE Thermosets. Thermoset composites[online]. [cit. 2016-11-22].
Dostupné z: <http://www.spethermosets.org/>
- [17] Ducháček, V. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [18] Buschow, K. H. J. *Encyclopedia of materials: science and technology*. New York: Elsevier, 2001. ISBN 0-08-0431526.
- [19] Havel composites. Sekaná skelná vlákna 6 mm. [online]. [cit. 2017-04-24].
Dostupné z: <http://www.havel-composites.com>
- [20] Jielsing, L., Lingyun, C., Anhe, W. at all. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects: Using porous CaCO₃/hyaluronic acid nanocages to accommodate hydrophobic photosensitizer in aqueous media for photodynamic therapy. *Sciencedirect*. 2016, 2017(516), 190–198.
- [21] Bařina, T. Minerální plniva polymerních materiálů exponovaných na vědecké stanici Johana Gregora Mendela. Brno, 2015. 49s. Bakalářská práce. VUT Brno, Fakulta stavební.
- [22] Fink, J. K. *Reactive polymers fundamentals and applications: a concise guide to industrial polymers*. Amsterdam: William Andrew, an imprint of Elsevier, 2013. ISBN 9781455731497.
- [23] Lukáčová, J., Kašpar F., Rakús J, aj. *Tvrditelné lisovací kompozice*. Patent. 226283. Uděleno 15.04.1985.
- [24] Meyer, R. W. *Handbook of polyester molding compounds and molding technology*. New York: Chapman and Hall, 1987. ISBN 0412007711.

- [25] Manish Resins & Polymers Pvt Ltd. FRP process [online]. [cit. 2017-01-30].
Dostupné z: <http://www.frprawmaterial.com/frp-process.html>
- [26] Strong A. B. *Fundamentals of composites manufacturing: materials, methods and applications*. 2nd ed. Dearborn, Mich.: Society of Manufacturing Engineers, 2008.
ISBN 9780872638549.
- [27] Ehrenstein, G. W. 2009. Polymerní kompozitní materiály. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [28] Nicholson, J. W. *The chemistry of polymers*. 3rd ed. Cambridge, UK: RSC Pub., 2006. ISBN 0854046844.
- [29] ČSN ISO 2535, Plasty – Nenasycené polyesterové pryskyřice – Stanovení doby gelace při teplotě okolí, Český normalizační institut, 2003.
- [30] Pocius, A. V. *Adhesion and adhesives technology: an introduction*. 3rd ed. Cincinnati: Hanser Publications, 2012. ISBN 978-3-446-43177-5.
- [31] Ramis, X., et al. Time-temperature transformation (TTT) cure diagram of an unsaturated polyester resin. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 1997, 35.2: 371-388.
- [32] Polymatrix. CureTerms Glossary - Time-Temperature-Transformation [online].
[cit. 2017-04-24]. Dostupné z: <http://www.polymatrix.co.uk>
- [33] Ratna, D. *Handbook of thermoset resins*. London: Smithers Rapra, 2009.
ISBN 9781847354112.
- [34] Hargis, M., Grady, B. P., Aktas, L. and at all. Calorimetric and Rheological Measurements of Three Commercial Thermosetting Prepreg Epoxies. *Journal of Composite Materials* [online]. 2006, 40(10), 873-897 [cit. 2017-04-25]. DOI: 10.1177/0021998305056380. ISSN 0021-9983.
Dostupné z: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021998305056380>
- [35] Stark, W. Investigation of the curing behaviour of carbon fibre epoxy prepreg by Dynamic Mechanical Analysis DMA. *Polymer testing*. 2013(2), 231-239.
ISSN 0142-9418.
- [36] Učební texty z předmětu Fyzika polymerů, [cit. 2017-04-29]

Dostupné online: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_05.pdf

[37] Pragolab, Oscilační reometrie a UV vytvrzované materiály, [cit. 2017-04-29]

Dostupné online: <http://www.pragolab.cz/oscilacni-reometrie-a-uv-vytvrvzovane-materialy>

[38] ČSN ISO 12114, Plasty – Lisovací hmoty a prepregy z reaktoplastů – Stanovení Vytvrzovacích charakteristik, Český normalizační institut, 1999.

[39] ČSN ISO 12115, Plasty – Lisovací hmoty a prepregy z reaktoplastů – Stanovení tekutosti, zrání a skladovatelnosti, Český normalizační institut, 1999.

[40] Edited by A. A. Collyer and D. W. Clegg. *Rheological measurement*. Second edition. S.l.: Springer, 2012. ISBN 9789401060707.

[41] Babíková J. Využití metod DMA pro studium polymerních materiálů. Zlín, 2011. 66s. Bakalářská práce. UTB Zlín, Fakulta technologická.

[42] Limper, A. *Mixing of rubber compounds*. München: Hanser, 2012. ISBN 9783446428652.

[43] ASTM D7750-12, Standard Test Method for Cure Behavior of Thermosetting Resins by Dynamic Mechanical Procedures using an Encapsulated Specimen Rheometer, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

[44] Alpha technologies. RPA 2000 [online]. [cit. 2017-02-28].

Dostupné z: <http://www.alpha-technologies.com/rpa2000-rubber-process-analyzer.aspx>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

BMC	Bulk molding compound
RPA	Rubber process analyzer
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
Al ₂ O ₃	Oxid hlinitý
SiC	Karbid křemíku
CaCO ₃	Uhličitan vápenatý
CaO	Oxid vápenatý
Ca(OH) ₂	Hydroxid vápenatý
LPA	Low profile additives
T _g	Teplota skelného přechodu
T _{g0}	Teplota skelného přechodu nevytvrzené pryskyřice
T _{g_{gel}}	Teplota skelného přechodu gelu pryskyřice
T _{g∞}	Konečná teplota skelného přechodu
G′	Soufázový modul
G′′	Ztrátový (viskozitní) modul
G*	Komplexní modul
η*	Komplexní viskozita
ω	Frekvence kmitání
tan δ	Ztrátový úhel

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 - Synergické chování složek kompozitního materiálu.....	13
Obr. 2 – Křehká matrice a kompozit plněný křehkými keramickými vlákny, porovnání tahových diagramů	14
Obr. 3 – Rozdíl v chování reaktoplastů a termoplastů při zpracování.....	15
Obr. 4 – Částicový a vláknový kompozitní materiál	17
Obr. 5 – Proces výroby skla.....	18
Obr. 6 – BMC směs v surovém stavu	19
Obr. 7 – Sekaná skelná vlákna.....	21
Obr. 8 – Příprava BMC směsi.....	24
Obr. 9 – Hydraulický lis s krátkým zdvihem.....	26
Obr. 10 – Síťovací reakce nenasycených polyesterových pryskyřic	28
Obr. 11 – Určování nárůstu teploty v průběhu vytvrzování	29
Obr. 12 – Izotermní a neizotermní průběh.....	30
Obr. 13 – Změna měrného objemu pryskyřice v průběhu vytvrzování, při zvýšené teplotě	31
Obr. 14 – TTT diagram.....	33
Obr. 15 – Geometrie rotačních reometrů, a) Válec-válec, b) Deska-deska,.....	35
Obr. 16 – Jednoduchý smykový tok	38
Obr. 17 – Odezva pro pevné chování	38
Obr. 18 – Odezva pro čistě viskoelastický materiál	38
Obr. 19 – Forma zařízení RPA	44
Obr. 20 – Vytvrzovací křivka	45
Obr. 21 – Zařízení pro vysekávání koleček a vyseknuté kolečko	46
Obr. 22 – a) RPA 2000, b) spodní oscilační deska	47
Obr. 23 – Závislost kroutícího momentu na čase	49
Obr. 24 – Maximální hodnota S'	50
Obr. 25 – Čas dosažení maximální rychlosti vytvrzení	50
Obr. 26 – Čas dosažení 10% vytvrzení.....	50
Obr. 27 – Čas dosažení 50% vytvrzení.....	51
Obr. 28 – Čas dosažení 90% vytvrzení.....	51
Obr. 29 - Závislost kroutícího momentu na čase	52
Obr. 30 – Maximální hodnota S'	53

Obr. 31 – Čas dosažení maximální rychlosti vytvrzení	54
Obr. 32 – Čas dosažení 10% vytvrzení	54
Obr. 33 – Čas dosažení 50% vytvrzení	54
Obr. 34 – Čas dosažení 90% vytvrzení	55
Obr. 35 – Závislost kroutícího momentu na čase	56
Obr. 36 – Závislost kroutícího momentu na čase	57
Obr. 37 – Závislost kroutícího momentu na čase	58
Obr. 38 – Závislost kroutícího momentu na čase, pro Standard a Menzolit 26.4.17.....	58
Obr. 39 – Maximální hodnota S'	60
Obr. 40 – Čas dosažení maximální rychlosti vytvrzení	61
Obr. 41 – Čas dosažení 10% vytvrzení	61
Obr. 42 – Čas dosažení 50% vytvrzení	61
Obr. 43 – Čas dosažení 90% vytvrzení	62
Obr. 44 – Maximální hodnota S'	64
Obr. 45 – Čas dosažení maximální rychlosti vytvrzení	64
Obr. 46 – Čas dosažení 10% vytvrzení	65
Obr. 47 – Čas dosažení 50% vytvrzení	65
Obr. 48 – Čas dosažení 90% vytvrzení	65
Obr. 49 – Maximální hodnota S'	68
Obr. 50 – Čas dosažení maximální rychlosti vytvrzení	68
Obr. 51 – Čas dosažení 10% vytvrzení	69
Obr. 52 – Čas dosažení 50% vytvrzení	69
Obr. 53 – Čas dosažení 90% vytvrzení	69
Obr. 54 – Maximální hodnota S'	72
Obr. 55 – Čas dosažení maximální rychlosti vytvrzení	72
Obr. 56 – Čas dosažení 10% vytvrzení	72
Obr. 57 – Čas dosažení 50% vytvrzení	73
Obr. 58 – Čas dosažení 90% vytvrzení	73
Obr. 59 – Závislost kroutícího momentu na čase	74
Obr. 60 – Závislost kroutícího momentu na čase	74
Obr. 61 – Závislost kroutícího momentu na čase	75
Obr. 62 – Závislost kroutícího momentu na čase	75
Obr. 63 – Závislost kroutícího momentu na čase	76
Obr. 64 – Závislost kroutícího momentu na čase	76

Obr. 65 – Závislost viskozity na frekvenci při 50 °C	77
Obr. 66 – Viskozita při 10 Hz.....	78
Obr. 67 – Závislost viskozity na frekvenci, při 50 °C	79
Obr. 68 – Viskozita při 10 Hz.....	80

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Parametry vytvrzovací křivky.....	45
Tabulka 2 – Navážky vzorků před měřením a tloušťky vzorků po měření	48
Tabulka 3 – Parametry Nepředlisovaných vzorků.....	49
Tabulka 4 – Parametry Předlisovaných vzorků	49
Tabulka 5 - Navážky vzorků před měřením a tloušťky vzorků po měření.....	52
Tabulka 6 – Parametry Nepředlisovaných vzorků.....	53
Tabulka 7 – Parametry Předlisovaných vzorků	53
Tabulka 8 – Parametry pro Standard 14.3.17	56
Tabulka 9 – Parametry pro Menzolit 15.3.17	57
Tabulka 10 – Parametry pro Menzolit 26.4.17	58
Tabulka 11 – Parametry pro Tlab (od 22.3.17 do 26.4.17).....	59
Tabulka 12 – Parametry pro Tled (od 22.3.17 do 26.4.17).....	62
Tabulka 13 – Parametry pro Tsuš (od 22. 3. 17 do 26. 4. 17)	66
Tabulka 14 – Parametry pro Tmraz (od 22.3.17 do 26.4.17)	70
Tabulka 15 – Frekvence a viskozita, pro Předlisovaný a Nepředlisovaný, při 50 °C	77
Tabulka 16 – Parametry viskozity pro 10 Hz	78
Tabulka 17 - Frekvence a viskozita, pro Předlisovaný a Nepředlisovaný, při 50 °C	79
Tabulka 18 - Parametry viskozity pro 10 Hz.....	80