

# Houževnatost reaktoplastické matrice kompozitu

Michal Koupelka

---

Bakalářská práce  
2017



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2016/2017

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Michal Koupelka**  
Osobní číslo: **T14970**  
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Houževnatost reaktoplastické matrice kompozitu**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární rešerši na zadané téma
2. Na základě literární rešerše vyberte vhodné modifikátory houževnatosti pro polymerní matici kompozitu
3. Připravte zkušební vzorky a naměřte mechanické vlastnosti
4. Vyhodnoťte a diskutujte dosažené výsledky

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské 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) Vědecké publikace dostupné v databázích knihovny UTB.

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Simona Mrkvičková, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

**2. ledna 2017**

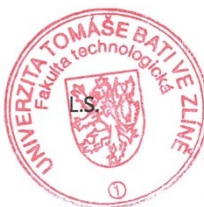
Termín odevzdání bakalářské práce:

**17. 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: KOUBEK MICHAL

POLYMERNÍ MATERIÁLY  
Obor: A. TECHNOLOGIE

## 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 <sup>1)</sup>;
- 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 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> 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 <sup>3)</sup> 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 3.5.2017

Koubek Michal

<sup>1)</sup> 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 nevydělečně 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.

<sup>2)</sup> 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).

<sup>3)</sup> 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 přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce se v teoretické části zabývá obecnými vlastnostmi kompozitních materiálů a modifikátory houževnatosti pro polymerní matrice kompozitu. V praktické části se práce zabývá modifikací nenasyčené polyesterové pryskyřice pomocí kaučuků a jejich vliv na houževnatost dané pryskyřice.

Klíčová slova: kompozit, reaktoplasty, nenasyčená polyesterová pryskyřice, houževnatost, epoxidová pryskyřice, modifikace, kaučuk, kapalný kaučuk

## **ABSTRACT**

This bachelor thesis in the theoretical part deals with the general properties of composite materials and toughness modifiers for polymer matrix composites. In the practical part, thesis deals with the modification of unsaturated polyester resin by means of rubbers and their influence on the toughness of the resin.

Keywords: composite, thermosets, unsaturated polyester resin, toughness, epoxy resin, modification, rubber, liquid rubber

Rád bych poděkoval vedoucí bakalářské práce Ing. Simoně Mrkvičkové, Ph. D. za odborné vedení, cenné informace a čas věnovaný při tvorbě práce. Dále bych chtěl poděkovat doc. Ing. Jiřímu Maláčovi, CSc. za poskytnuté rady, doc. Ing. Jarmile Vilčákové Ph.D. za pomoc při měření a doc. Ing. Romanovi Čermákovi, Ph. D. za dodaný materiál pro přípravu vzorků. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své rodině za podporu během studia a při psaní této práce.

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY</b> .....	<b>12</b>
1.1    KLASIFIKACE KOMPOZITŮ .....	12
1.2    VLASTNOSTI KOMPOZITŮ .....	13
1.3    POLYMERNÍ MATRICE .....	14
1.3.1    Termoplastické matrice kompozitu .....	15
1.3.2    Reaktoplastické matrice kompozitu .....	15
1.4    VÝZTUŽ.....	15
1.4.1    Částicové kompozity .....	16
1.4.2    Vláknové kompozity .....	16
1.4.2.1    Skleněná vlákna .....	17
1.4.2.2    Aramidová vlákna.....	18
1.4.2.3    Uhlíková vlákna.....	18
<b>2 REAKTOPLASTICKÉ MATRICE KOMPOZITU</b> .....	<b>20</b>
2.1    NENASYCENÉ POLYESTEROVÉ PRYSKYŘICE (UP-R).....	20
2.1.1    Typy polyesterových pryskyřic .....	20
2.1.2    Vytvrzování nenasycených polyesterů.....	21
2.1.3    Vlastnosti nenasycených polyesterových pryskyřic.....	22
2.2    EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE (EP-R).....	23
2.2.1    Typy epoxidových pryskyřic .....	23
2.2.2    Vlastnosti epoxidových pryskyřic.....	24
2.3    FENOLICKÉ PRYSKYŘICE (PF-R) .....	24
<b>3 HOUŽEVNATOST REAKTOPLASTICKÝCH MATRIC</b> .....	<b>26</b>
3.1    MODIFIKÁTORY HOUŽEVNATOSTI REAKTOPLASTICKÝCH MATRIC.....	26
3.1.1    Modifikátory pro UP-R .....	28
3.1.1.1    Směs UP-R s funkčními elastomery .....	28
3.1.1.2    Směs UP-R s halloysite nanotubes v nanokompozitech.....	30
3.1.1.3    Směs UP-R s grafenoxidem.....	32
3.1.1.4    Hybridní polymerní síť UP-R a akrylátového epoxidovaného sójového oleje (ESOA) .....	33
3.1.1.5    Směs UP-R s Core-shell rubbers .....	34
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>36</b>
<b>4 CÍL PRAKTICKÉ ČÁSTI</b> .....	<b>37</b>
<b>5 POUŽITÉ MATERIÁLY</b> .....	<b>38</b>
5.1    PRYSKYŘICE.....	38
5.1.1    Polyesterová pryskyřice – E-96 .....	38
5.1.2    Polyesterová pryskyřice – PolyLite 31660–30.....	38
5.2    MODIFIKÁTORY .....	39
5.2.1    Hydrogenovaný nitril-butadienový kaučuk – HNBR THERBAN LT 2007 .....	39
5.2.2    Styren – butadienový kaučuk – SBR 1500 .....	39
5.2.3    Nanoprenový kaučuk – Nanoprene B M75OH VP.....	39



5.2.4	Kapalný butadienový kaučuk – LBR 302 CE 1901–04 .....	40
5.2.5	Kapalný isoprenový kaučuk – LIR 50 CE 1007–01 .....	40
5.3	DALŠÍ PŘÍSADY .....	40
<b>6</b>	<b>PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES.....</b>	<b>42</b>
6.1	ROZPOUŠTĚNÍ KAUČUKŮ .....	42
6.2	VYTVÁŘENÍ SMĚSI PRYSKYŘICE S KAUČUKEM .....	43
6.3	VYTVRZOVÁNÍ .....	44
6.4	VLIV STYRENU NA HOUŽEVNATOST .....	45
<b>7</b>	<b>POUŽITÉ ZKUŠEBNÍ METODY .....</b>	<b>46</b>
7.1	STANOVENÍ TĚKAVÝCH LÁTEK .....	46
7.2	STANOVENÍ RÁZOVÉ HOUŽEVNATOSTI METODOU CHARPY .....	46
7.3	RASTROVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP (SEM).....	48
<b>8</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>50</b>
8.1	VLIV STYRENU NA HOUŽEVNATOST .....	50
8.2	HOUŽEVNATOST MODIFIKOVANÉ UP-R PEVNÝMI KAUČUKY.....	51
8.3	HOUŽEVNATOST MODIFIKOVANÉ UP-R KAPALNÝMI KAUČUKY .....	53
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>55</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>57</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>61</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>63</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>65</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>66</b>

## ÚVOD

Kompozitní materiály tvoří nedílnou součást našich životů a jsou všude kolem nás. První zmínka o materiálu, kde se uplatňuje synergický efekt, se datuje 800 let před naším letopočtem a je jím nepálená cihla, tzv. vepřovice složená z hlíny a slámy. Sláma zde slouží jako vyztužující vlákno a hlína drží slámu pohromadě. Jeden z prvních průmyslově vyráběných kompozitních materiálů byl bakelit na počátku 20. století. Jednalo se o fenolickou pryskyřici s dřevěnou moučkou, která si rychle získala oblibu u lidí a zanedlouho existovalo více jak 100 výrobků z tohoto materiálu. Právě bakelit odstartoval vývoj v chemickém průmyslu

a začalo se objevovat mnoho dalších a lepších materiálů.

Člověk stále zvyšuje své potřeby na vyšší úroveň a nelze si v dnešní době představit další pokrok v technice, medicíně nebo i v umění. Konstrukteři, inženýři, projektanti a další profese mají k dispozici tisíce různých materiálů a jejich modifikací. Kompozity jsou vhodným materiálem k nahrazení stávajících materiálů tam, kde je potřeba zvýšit mechanické vlastnosti a snížit váhu výrobků. Snaha zvýšit mechanické vlastnosti se snižující se váhou je výhodná i z ekonomického hlediska. Například použití kompozitů v automobilové nebo letecké dopravě může snížit spotřebu pohonných hmot a tím i cenu za dopravu.

S kompozity se setkáváme při jednoduchých technických aplikacích – železobeton nebo dřevotřískas, až po extrémní konstrukce v letectví a kosmonautice. Jednou složkou kompozitu je výztuž a druhou je polymerní matrice – nejčastěji na bázi reaktoplastů. Mikrostruktura reaktoplastů poskytuje výhodné vlastnosti jako je tuhost, tvarová a tepelná stálost nebo chemická odolnost. Jednou z jejich nevýhod je křehkost, což je nízká odolnost proti šíření trhliny materiálem. Vhodným začleněním druhé fáze do mikrostruktury reaktoplastů dojde ke zvýšení houževnatosti materiálu a tím i větší odolnosti proti šíření trhliny.

Teoretická část bakalářské práce se bude v první části věnovat obecné charakteristice kompozitů a obvykle používaným materiálům pro kompozity. Druhá část se věnuje modifikátorům, které jsou vhodné pro zvýšení houževnatosti nenasycené polyesterové pryskyřice.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

Pod pojmem kompozitní materiál si můžeme představit pevnou látku, která je složena ze dvou a více chemicky odlišných fází (složek). Pokud se mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti jednotlivých fází od sebe liší a rozhraní těchto fází je zřetelné, můžeme tento materiál nazvat kompozitem. Spojením dvou fází (složek) vznikne materiál s výjimečnými vlastnostmi, které nemohou být dosaženy jakoukoliv složkou samostatně. [1]

S kompozitními materiály se můžeme setkat téměř kdekoliv. Jako jeden z příkladu kompozitního materiálu je železobeton, kde výztuží jsou ocelové dráty a matricí beton. Dalším příkladem může být dřevo nebo litina. [2]

Kompozitní materiály mají v dnešní době největší využití v dopravě (letecké, lodní a automobilové), ve stavebnictví nebo pro výrobu sportovních potřeb. Například dopravní letadlo Boeing 787 je z 50 % vyroben z kompozitních materiálů. Významným hlediskem při používání kompozitních materiálů je dosažení co nejnižší hmotnosti a zároveň zvýšení jejich spolehlivosti. [3][4]

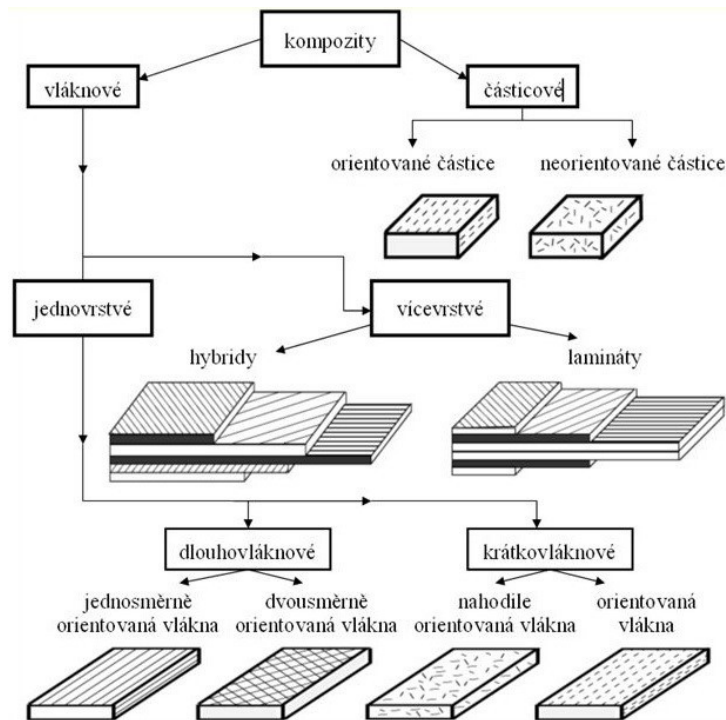
### 1.1 Klasifikace kompozitů

Kompozitní materiál můžeme v první řadě rozdělit podle původu jednotlivých fází: přírodní a syntetické. Dále můžeme kompozit rozdělit podle velikosti a tvaru výztuže.

Makrokompozity – velikost výztuže je  $10^0$ – $10^2$  mm, největší využití najdou ve stavebnictví (železobeton, který je vyztužen ocelovými pruty, nebo polymerbetony, které obsahují drcené kamenivo, písek). [2]

Mikrokompozity – velikost výztuže je  $10^0$ – $10^2$   $\mu\text{m}$ , největší uplatnění najdou ve strojírenství. Mikrokompozity můžeme dále rozdělit podle materiálu matrice (polymerní, kovová, keramická atd.) a podle tvaru výztuže. Výztuže můžeme mít vláknové (kontinuální nebo krátká vlákna) a částicové (izometrické, anizometrické). [2]

Nanokompozity – velikost výztuže je v jednotkách nanometrů, největší využití najdou v systémech polymer/jíl. Jako výztuže se používají montmorillonit, fylosilikáty ve spojení s PE, HDPE, LDPE, PP matricí. [5]

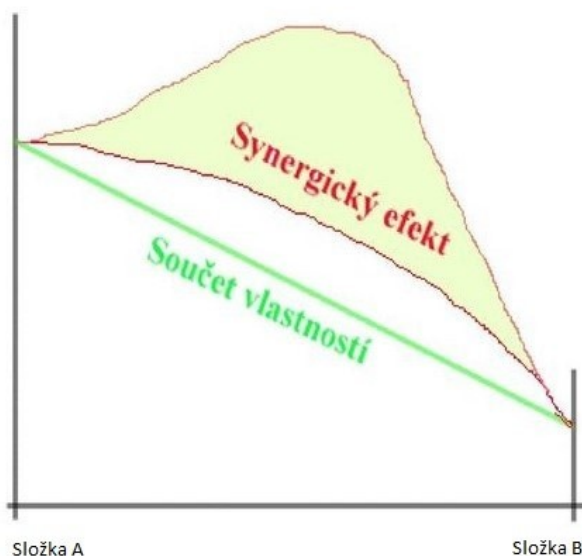


Obr. 1. Klasifikace kompozitních materiálů [6]

## 1.2 Vlastnosti kompozitů

Kompozitní materiály najdou uplatnění díky svým vlastnostem převážně v průmyslových oblastech, kde obyčejné konvenční slitiny a materiály nevyhovují našim požadavkům. Mezi přednosti kompozitu řadíme vysokou pevnost, tuhost při nízké měrné hmotnosti a odolnost proti korozi nebo lepší dynamické vlastnosti. [7]

Pevnost a tuhost kompozitu v určité míře závisí na pevnosti, tuhosti a orientaci vláken, avšak z technologického hlediska nás zajímají souhrnné vlastnosti celku. Mezi největší přednosti kompozitu je tzv. synergismus. Synergismus (spolupracující efekt) můžeme popsat tak, že vlastnosti kompozitu jsou větší než součet vlastností jednotlivých složek. Příkladem synergismu může být kompozit, kde maticí je hliníková slitina vyztužená grafitovými vlákny. Samostatné grafitové vlákno má výborné mechanické vlastnosti, ale oxiduje. Hliníkové slitiny neoxidují, ale pevnost klesá s teplotou. Výsledný kompozit je do 500 °C pevný a odolný proti oxidaci. [3][8][9]



Obr. 2. Synergický účinek v kompozitu [8]

Mezi další významné vlastnosti kompozitních materiálů patří anizotropie, tj. odlišné mechanické vlastnosti v různých směrech namáhání. [3]

### 1.3 Polymerní matrice

Matrici chápeme jako spojitou fázi, která obklopuje jednotlivá vyztužující vlákna nebo částice. Jedním z hlavních úkolů matrice je ochrana vláken před vlivem okolí, přenos mechanického namáhání z vlákna na vlákno, zajištění polohy vlákna a tvarová stálost. Polymerní matrice mohou být jak z termoplastů, tak i z reaktoplastů. Srovnání vybraných polymerních matric jsou uvedena v Tab. 1. [3]

Tab. 1. Vlastnosti vybraných kompozitních matric [1][10][11]

Matrice	Hustota [g.cm-3]	Modul pružnosti v tahu [GPa]	Pevnost v tahu [MPa]	Deformace do lomu [%]
<b>Reaktoplasty</b>	1,10-1,67	1,3-6,0	20-180	1-30
epoxy	1,1-1,4	2,1-6,0	35-90	1-10
polyestery	1,1-1,5	1,3-4,5	45-85	1-5
fenolické pr.	1,3	4,4	50-60	1-3
polyimidy	1,2-1,9	3,0-3,1	80-190	2-40
<b>Termoplasty</b>	0,90-1,45	1,0-4,0	20-250	5-150
PP	0,90	1,1-1,5	28-41	10-700
PA	1,42	2,8-3,4	76-83	60-300
PC	1,21	2,1-2,8	62-76	110-130
PEEK	1,31	3,8	70	50-150

### 1.3.1 Termoplastické matrice kompozitu

Termoplastické matrice má výhodu oproti reaktoplastické matici, není potřeba ji vytvrzovat – časově kratší výrobní proces. Mohou být lisované a tavitelné. Výrobky lze opakovaně tavit, aniž bychom přišli o fyzikální vlastnosti. Termoplastické matrice jsou tužší, houževnatější a mají vyšší odolnost proti nárazu než termosety. Nevýhodou při použití termoplastu je horší smáčivost vyztužujících vláken ve viskózní tavenině a energeticky náročný výrobní proces v důsledku vysokých teplot, které jsou potřeba pro roztavení. [12][13]

Nejčastější vyztužující vlákna termoplastické matrice se používají skleněné, uhlíkové a aramidové vlákna (popř. jejich kombinace – hybridní kompozit). Částicové plnivo se používá často pro snížení ceny (masek, křemen), snížení smrštění, tlumení zvuku (polystyren, celulóza) nebo přídavek polyetylen (PE) a olova zajistí ochranu proti RTG záření. [8][12]

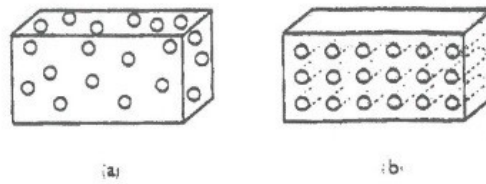
K nejpoužívanějším termoplastickým maticím patří polyamidy, polyethylen, polypropylen, polykarbonát, polyester a polysulfon. [12]

### 1.3.2 Reaktoplastické matrice kompozitu

Jedná se o průmyslově nejvíce používané matrice kompozitu. Nejpoužívanější reaktoplastické matrice jsou pryskyřice – polyesterové, epoxidové, fenolické, melaminové a siloxylóvé. Pryskyřice jsou dodávány jako viskózní tekutiny, které jsou poté vytvrzeny chemickou reakcí při pokojové či zvýšené teplotě. Výhodou reaktoplastických matic je, že i po zahřátí zůstávají v tuhé fázi, mají vysokou pevnost a jsou odolné proti korozi. Nevýhodou je vyšší křehkost a omezení recyklovatelnosti. [1][12]

## 1.4 Výztuž

Výztuže kompozitních materiálů mohou být částicové (zvýšení tuhosti matrice) nebo vláknové (zvýšení pevnosti matrice). Částice v kompozitu by neměly být příliš velké – negativní ovlivnění pevnosti, nebo příliš malé – obtížné rozptýlení částic. U vláknových kompozitů rozlišujeme vlákna podle typu délky – krátkovláknové a dlouhovláknové. Na výběr je z mnoha druhů vláken, mezi nejběžnější vlákna patří skleněné, aramidové, uhlíkové, bórové, keramické nebo přírodní. [1]



Obr. 3. Druhy výztuže a) částicové b) vláknové [1]

#### 1.4.1 Částicové kompozity

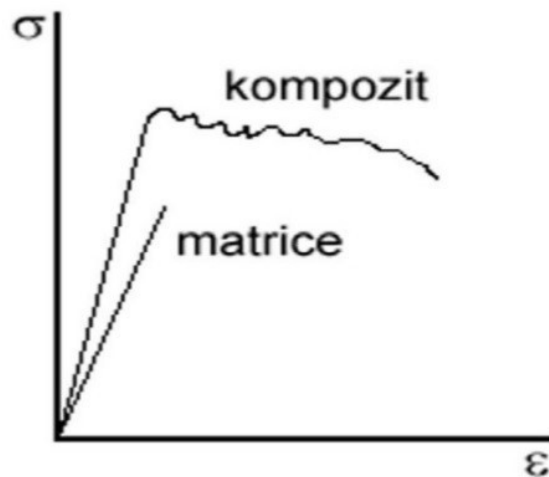
Výztuži částicových kompozitů jsou nevláknité částice, které mají téměř stejné rozměry ve všech směrech (rozměr okolo  $1\mu\text{m}$ ). Částice mají tvar kulový, krychlový, čtyřstěnný či destičkový. Pokud použijeme částice jako výztuž kompozitu, můžeme tím výrazně zvýšit mechanické vlastnosti (tvrdost, odolnost proti opotřebení), fyzikální vlastnosti (vodivost, žáruvzdornost) a chemické vlastnosti. Oproti vláknovým kompozitům nedokážeme zvýšit lomovou odolnost při použití částicových výztuží, avšak může mít příznivý účinek na napjatost, která vzniká v důsledku polymeračního smrštění nebo teplotních změn. Při použití pryžových částic dojde k absorbování energie, ale taky ke koncentraci napětí. [12]

Termoplasty plněné částicemi jsou velmi rozšířeným typem kompozitu. Částice výrazně zvyšují tuhost matrice, snižují houževnatost a v neposlední řadě i cenu výrobku. Reaktoplasty plněné částicemi jsou nejvíce rozšířené v elektrotechnice. Jedním z příkladů je fenolická pryskyřice plněná sazemí, která vykazuje lineární změnu elektrického odporu s působícím tlakem a využívá se pro velké tlakové měniče. [12]

#### 1.4.2 Vláknové kompozity

Jedná se o kompozity, kde jsou vlákna výztuží o vysokém modulu pružnosti a zajišťují tuhost kompozitu. Vlákno v matrici plní funkci takovou, že při zatížení se pružně či elasticky deformuje. Na rozhraní matrice-vlákno dochází ke vzniku smykových sil, které přenášejí veškeré napětí z matrice na vlákno. Jeden z hlavních parametrů, které určují výsledné vlastnosti kompozitu je druh vlákna, obsah vláken nebo orientace vláken v matrici. Pro vlákna je charakteristické, že jejich pevnost v tahu ve směru osy je vyšší než pevnost kompaktního materiálu. Průměr vláken se může výrazně lišit, nejběžnější průměr vláken je od  $1\text{-}10\mu\text{m}$ , tzv. střední vlákna. Vlákna mohou dosahovat až do průměru  $100\text{ nm}$ , tzv. nanovlákna. [3][8][12]





Obr. 4. Porovnání tahových diagramů křehké matrice a kompozitu složeného ze stejné matrice a vlákna [4]

#### 1.4.2.1 Skleněná vlákna

Patří mezi amorfnní vlákna. Hlavní předností skleněných vláken je jejich pevnost, která je ovšem ovlivněna výrobními faktory nebo geometrií. Mezi další přednosti patří například vyšší teplotní odolnost vláken. Mezi nevýhody patří korozivní odolnost proti vlhkosti, které nejvíce podléhají povrchová vlákna. Vnitřní vlákna jsou chráněna maticí, ale vlhkost může proniknout po vláknech. [12]

Nejběžnější skleněná vlákna se vyrábějí ze skla E, které se vyznačuje vysokým elektrickým odporem. Základem je soustava oxidů ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Vlákno má nejčastěji průměr od 3,5 do 20  $\mu\text{m}$ . Před navinutím na buben se vlákno musí opatřit vrstvou lubrikace a apreturou. Apretační vrstva zlepšuje adhezi mezi vláknem a pryskyřicí a nejčastěji se používají organické silany. [1]

Skleněná vlákna se mohou vyrábět z dalších druhů skel. A-skla, které se používají pro láhve nebo skleněné tabule, mají hlavní nevýhodu použití kvůli hmotnostním ztrátám ve vroucí vodě, kyselinách či zásadách. C-skla nemají tak vysokou pevnost jako E-skla, ale vynikají odolností proti kyselinám. S-skla, která se využívají pro vojenské účely, mají vyšší modul pružnosti než E-skla. Vlákna z S-skla se například používají pro konstrukci listů rotorů helikoptér. Nevýhodou je snižování pevnosti v tahu při vyšších teplotách. [1]

### 1.4.2.2 Aramidová vlákna

Jsou to vlákna z lineárních makromolekul, v jejichž řetězci se opakuje amidová skupina. Sloučenina vzniká spojením aromatických struktur v polyamidovém řetězci. V 60. letech 20. století se začalo s výrobou meta-aramidu, který byl znám pod obchodní značkou Nomex. O pár let později přišly na trh para-aramidy, z nichž nejznámější je Kevlar. Kevlar má v dnešní době řadu využití, od pneumatik pro jízdní kola po neprůstřelné vesty. Má vysokou pevnost v tahu (5x silnější jako ocel). [4]

Ve směru vláken mají aramidové kompozity vysokou pevnost v tahu, ve směru kolmém na vlákna jejich pevnost výrazně klesá. Z tohoto důvodu nejsou vhodné pro konstrukce namáhané ohybem nebo tlakem. Aramid byl především vytvořen za účelem odolnosti proti vysokým teplotám (400 °C). Mezi negativní vlastnosti patří například nízká povrchová energie, špatná adheze vláken k matrici nebo degradace UV zářením. [3][14]

Aramidová vlákna se používají pro ochranné oděvy, pancíř obrněných vozů, kordy do pneumatik nebo příměs do součástí brzd. [3]

### 1.4.2.3 Uhlíková vlákna

Uhlík může existovat ve třech formách: diamantová, uhlíková a amorfni. Pouze krystalické formy mají vysoký modul pružnosti. Způsob výroby uhlíkových vláken je odlišný od výroby běžných vláken. Je to způsobené tím, že uhlík netaje, není tažný a je odolný proti rozpouštědlům. Pro vznik vláken je nejdůležitější proces tzv. grafitizace – v inertní atmosféře, při teplotě 2 400 – 3 000 °C. Uhlíková vlákna se vyrábějí buď jako vysokomodulová nebo vysokopevnostní. [12]

Tab. 2. Vlastnosti uhlíkových vláken při normální teplotě [12]

Vlastnost	Vysokomodulový grafit	Vysokopevnostní grafit	Ocel (pro porovnání)
Hustota [ $\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	1,90	1,90	7,8
Modul pružnosti v tahu $E$ [GPa]	390	240	210
Pevnost v tahu [GPa]	2,1	2,5	0,34 - 2,1
Měrný modul [ $\text{MPa}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{dm}^3$ ]	205	126	26,9
Měrná pevnost [ $\text{MPa}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{dm}^3$ ]	1,1	1,3	0,043 - 0,27

Výchozí surovinou pro uhlíková vlákna je polyakrylonitril (PAN). PAN vlákno se nejprve tahem dlouží, aby se molekuly dobře uspořádaly, následuje oxidační stabilizace (1-2 hodiny při 300 °C na vzduchu), karbonizace (30-60 s při teplotě 1 200-1 500 °C), grafitizace a popř. leptání kyselinou dusičnou. [14]

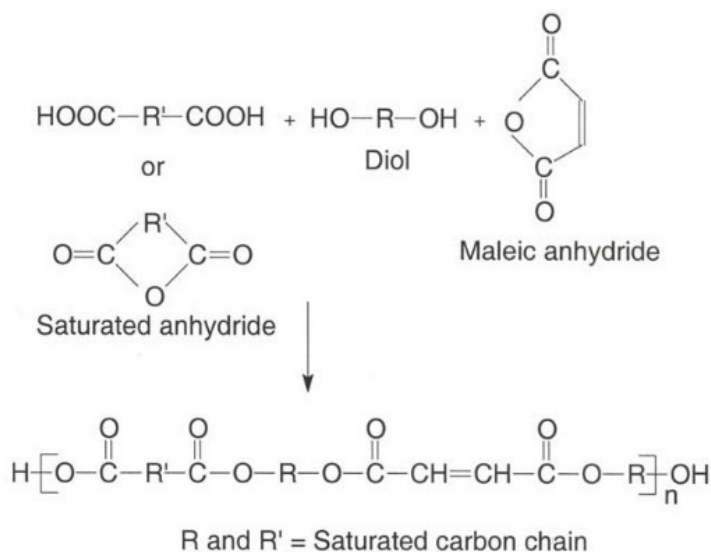
Výhodou uhlíkových vláken je vysoká pevnost, vysoký modul pružnosti a nízká hustota. Kompozitní materiály vyztužené uhlíkovými vlákny mají hustotu okolo 1,5 g.cm<sup>-3</sup> a dosahují modulu pružnosti několikanásobně větší než u oceli. Mezi další přednosti patří vysoká chemická odolnost, neměnnost vlastností až do 2 000 °C, tlumivost vibrací a odolnost proti únavě. Nevýhodou je špatná smáčivost vláken s kovy. [12]

## 2 REAKTOPLASTICKÉ MATRICE KOMPOZITU

Jak již bylo řečeno, jako reaktoplastické matrice jsou používány pryskyřice, které vznikají síťováním, což má za následek vznik trojrozměrné struktury. Jednou z jejich hlavních výhod patří to, že oproti termoplastickým matricím vznikají z nízkomolekulárních sloučenin a díky tomu mohou být za nižších teplot a tlaků lisovány. Vlastnosti nezávisí na molekulové hmotnosti, jak je tomu u termoplastů, ale do značné míry na hustotě zesíťované sítě pryskyřice. [15]

### 2.1 Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP-R)

Jedná se o roztok lineárních nenasycených polyesterů, obsahující ve svých molekulách reaktivní dvojnou vazbu, v roztoku polymerace schopného rozpouštědla. Rozpouštědlo, nejčastěji styren, se používá z důvodu snížení viskozity, aby došlo ke kvalitnímu smáčení vláken. Obsah rozpouštědla by měl být do 50 %, vyšší obsah způsobuje křehkost. Základními reaktanty jsou dikarboxylové kyseliny a glykoly. [1][3]



Obr. 5. Reakční schéma syntézy nenasycené polyesterové pryskyřice [15]

#### 2.1.1 Typy polyesterových pryskyřic

Polyesterové pryskyřice můžeme rozdělit do dvou hlavních kategorií, na všeobecné a speciální, které se od sebe liší použitím a výchozími materiály. Všeobecné pryskyřice jsou vyrobeny z levnějších materiálů a nejsou přidávány modifikátory. Jako základní suroviny jsou používány propylenglykol, diethylenglykol, anhydrid kyseliny ftalové a minimální

množství anhydridu kyseliny maleinové. Speciální pryskyřice mají lepší mechanické vlastnosti, vyšší chemickou odolnost a odolnost proti korozi, ale na úkor vyšší ceny základních surovin. Odolnost proti korozi je způsobena použitím nepolárního polypropylenglykolu a polybutylenglykolu. Mezi nejpoužívanější speciální pryskyřice patří isoftalové pryskyřice, BPA-fumarátové pryskyřice a pryskyřice na bázi HET kyseliny (hexachlorendomethylen-tetrahydroftalové neboli chlorendové). Složení a vlastnosti jsou uvedeny v Tab. 3. [15]

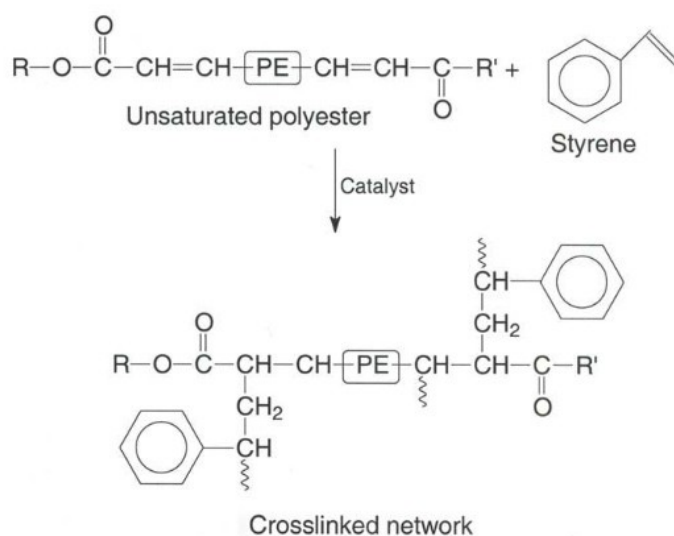
Tab. 3. Složení a vlastnosti speciálních pryskyřic [15]

Pryskyřice	Izoftalová	BPA-fumarátová	Chlorendová
Složení	kyselina izoftalová, anhydrid kyseliny maleinové	bisfenol A-propoxylovaný, kyselina fumarová	propylenglykol, anhydrid kyseliny ftalové HET kyselina
Vlastnosti	dobré mechanické vlastnosti, chemická a tepelná odolnost	chemická odolnost, odolnost proti korozi	odolnost proti korozi, retardér proti hoření

### 2.1.2 Vytvrzování nenasyčených polyesterů

Vytvrzování probíhá radikálovou kopolymerací nenasyčeného polyesteru a reaktivního rozpouštědla (nejčastěji styren). Nenasyčené polyestery mají ve svém řetězci několik reaktivních dvojných vazeb, které reagují s vinylovou nebo vinylidenovou skupinou. Dvojně vazby je nejprve potřeba otevřít (iniciace) a poté následuje růst řetězce (propagace). K ukončení reakce (terminace) dochází při úbytku monomeru, kdy dochází k vyhasínání reaktivních center. [15]

Reakce je zahájena vznikem volného radikálu (iniciátoru), kde jako donor jsou nejčastěji používány organické peroxidy – metyl etyl keton peroxid (MEKP), benzoyl peroxid (BPO) nebo terc-butyl peroxid (TBO). MEKP je používán při pokojových teplotách za účasti kobaltového urychlovače a je vhodný pro tvarově stálé velkoplošné dílce. Pro vytvrzování za vyšších teplot jsou vhodné benzoylperoxidy (BPO, TBO) s účastí aminových urychlovačů. Volba teploty při vytvrzování ovlivňuje teplotní odolnost pryskyřice, vyšší teplota při vytvrzování zaručuje vyšší odolnost. [1][15]



Obr. 6. Schéma vytvrzování nenasycené polyesterové pryskyřice [15]

### 2.1.3 Vlastnosti nenasycených polyesterových pryskyřic

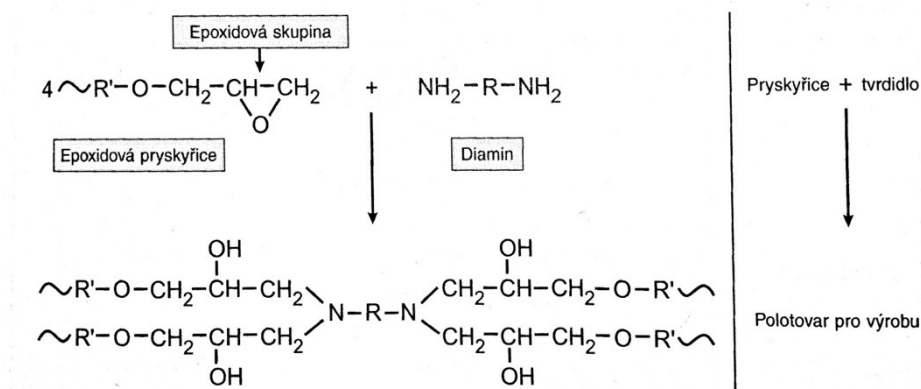
Jedná se o nejvíce používané pryskyřice ve vyztužených kompozitech pro jejich dobré mechanické vlastnosti, nízkou hustotu a jednoduchý výrobní proces. Jednou z jejich nevýhod je jejich křehkost, která má za následek náchylnost k poruchám. Při použití různých kombinací reaktantů a různých přísad, lze měnit zpracovatelské i výsledné vlastnosti pryskyřic. Příklady reaktantů a jejich výsledné vlastnosti jsou uvedeny v Tab. 4. Jako plnivo se nejčastěji používá křída, kaolin nebo hydroxid hlinitý. Zvyšování houževnatosti modifikátory se věnuje samostatná kapitola 3.1.1. [3][16][17]

Tab. 4. Výsledné vlastnosti pryskyřice při použití různých reaktantů [16]

Reaktanty	Výsledné vlastnosti
<b>Glykoly</b>	
Propylenglykol	Nízká cena
Ethylenglykol	Nízká cena, tuhost
Dipropylenglykol	Flexibilita, houževnatost
Diethylenglykol	Flexibilita, houževnatost
Trimethylpentandiol	Chemická odolnost
<b>Kyseliny</b>	
Anhydrid kyseliny ftalové	Nízká cena
Anhydrid kyseliny maleinové	Nízká cena
Kyselina adipová	Flexibilita, houževnatost
Kyselina glutarová	Flexibilita, houževnatost
Kyselina azelaová	Flexibilita, houževnatost

## 2.2 Epoxidové pryskyřice (EP-R)

Za normální teploty se jedná o kapalné nebo pevné látky, které obsahují ve své molekule většinou dvě epoxidové (oxiranové) skupiny. Jako tvrdidla se používají nejčastěji aminy, anhydridy, polythioly nebo fenoly, které se přidávají v kapalné nebo pevné formě. Tvrdidla obsahují ve své molekule aktivní vodíkové atomy, které mají snahu otevřít epoxidovou skupinu (tzv. trojčlenný kruh). Při vytvrzování nedochází ke vzniku vedlejších produktů a velkému objemovému smrštění (okolo 2 %). Malé objemové smrštění je výhodné u výrobků s přesnými rozměry (malou tolerancí) a u kompozitních materiálů, kde nedochází k velkému vnitřnímu pnutí i u velkých dílů. Mechanismem reakce je polyadice, při které se vodíkový atom tvrdidla naváže na kyslíkový atom epoxidové skupiny za vzniku polární hydroxylové skupiny, která má za následek dobrou přilnavost k neupraveným skleněným výztužím. [1][3]



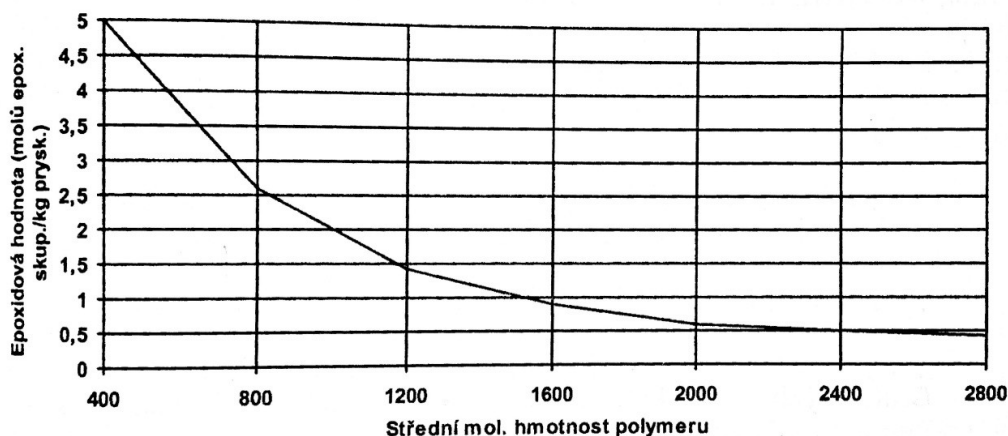
Obr. 7. Polyadiční reakce mezi epoxidovou pryskyřicí a diaminem (tvrdidlem) [3]

### 2.2.1 Typy epoxidových pryskyřic

EP-R lze rozdělit na 2 skupiny, kdy první z nich obsahují glycidylovou skupinu a druhou skupinou jsou speciální glycidylaminové pryskyřice. Představitelem speciálních pryskyřic je například N,N,N',N'-tetraglycidyl-4,4'-diaminodifenylmethan (TGDDM), používaný pro špičkové kompozity v letectví. Mezi nejběžnější pryskyřice s glycidylovou skupinou jsou produkty alkalické kondenzace epichlorhydrinu s 2,2-bis(4-hydroxyfenyl) propanem (triviální název bisfenol A nebo dian). [1]

### 2.2.2 Vlastnosti epoxidových pryskyřic

Hlavní charakteristikou EP-R je jeho molekulová hmotnost, která je v důsledku vedlejších reakcí při syntéze EP-R různá. V technické praxi se střední molekulová hmotnost vyjadřuje pomocí látkového množství epoxidových ekvivalentů v jednotce hmotnosti pryskyřice, tzv. epoxidové číslo a jednotkou je mol/100 g nebo mol/kg. Epoxidové číslo je nepřímo úměrné střední molární hmotnosti polymeru a tuto závislost lze vidět na *Obr. 8.* [1]



*Obr. 8. Závislost epoxidového čísla na střední molární hmotnosti polymeru [1]*

Viskozita EP-R je příliš vysoká a je potřeba ji snížit z důvodu správné impregnace výztuže. Snížení viskozity je možné třemi způsoby. První možností je pomocí vysokovroucích rozpouštědel kdy se dosáhne zvláchnění produktů, ale zhorší se odolnost za vyšších teplot. Druhou možností je zředění reaktivními rozpouštědly obsahující epoxidovou skupinu a jsou schopné se vytvrzovat spolu s pryskyřicí. Třetí možností je použití látky, která obsahuje dvojnou vazbu schopnou polymerace (např. styren či metylmetakrylát). Při vytvrzení dochází ke vzniku pryskyřice, tak i polystyrenu či polymethylmetakrylátu. [1]

EP-R vynikají svými mechanickými vlastnostmi, rozměrovou stálostí a přílností k povrchům. Jejich využití nalezneme jako zalévací hmoty pro elektrotechniku (dobré izolační vlastnosti), výrobu forem nebo pro vyztužené kompozity (kosmonautika, letectví, sportovní potřeby). Oproti UP-R jsou dražší, mají vyšší tepelnou odolnost a jsou hůře zpracovatelné díky vysoké viskozitě. [3]

### 2.3 Fenolické pryskyřice (PF-R)

Jedná se o první synteticky vyrobené pryskyřice, které jsou používány pro komerční účely. Jsou to reaktivní pryskyřice, vyráběné kondenzací fenolů a vodných roztoků aldehydů



(především formaldehydů). Typ výrobku a kvalita závisí na poměru použitých reaktantů a povaze katalyzátoru, mohou vznikat novolaky a rezoly. Polykondenzací s molárním přebytkem fenolu vznikají novolaky, kdy vytvrzovacím činidlem je hexamethylen-tetramin. Netavitelná zesíťovaná struktura může vzniknout i při použití pouhých reaktantů ve stejném molárním poměru, avšak produkty nemají praktického využití. Rezoly vznikají v přebytku formaldehydu v přítomnosti zásaditých katalyzátorů. Nejčastěji používaný katalyzátor je hydroxid sodný, který zvyšuje rozpustnost rezolů ve vodě, což je vhodné v případě vodních emulzí. Vytvrzení pryskyřic může probíhat za zvýšené teploty bez použití katalyzátoru nebo s použitím kyselých katalyzátorů. Vybrané rozdíly mezi novolaky a rezoly jsou uvedeny v *Tab. 5.* [3][15][18]

*Tab. 5. Vybrané rozdíly mezi novolaky a rezoly [15][18]*

	Molární poměr fenol:formaldehyd	Střední molární hmotnost [kg.mol <sup>-1</sup> ]	Vytvrzovací činidlo	Forma dodání	Životnost
Novolaky	1:0,5-0,9	0,4-0,8	HMTA	pevná látka	Dlohodobá
Rezoly	1:1,2-2,5	~0,1	zvýšená teplota, kyselina	roztoky	<1 rok

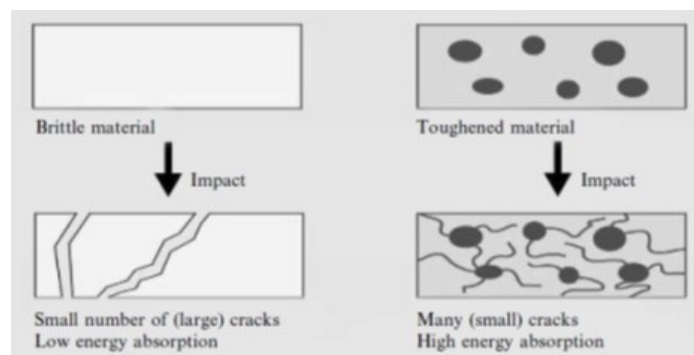
Fenolické pryskyřice vykazují vysokou mechanickou pevnost, vysoký modul pružnosti a nízkou houževnatost. Pro konstrukční účely musí být fenolické pryskyřice modifikované, nejčastěji se používají různé deriváty fenolů (např. alkylované fenoly, bisfenol A), epoxidové pryskyřice nebo elastomery. Dále se zpracovávají spolu s plnivými a výztužnými (např. dřevěná moučka, celulósová vlákna a textilní vlákna) jako lisovací hmoty. Díky tomu, že ve struktuře je obsaženo aromatické jádro, jsou fenolické pryskyřice odolné proti hoření. [3][15]

PF-R se převážně uplatňují jako izolační materiál, pro dřevěné desky odolávající přírodním vlivům, brusné nástroje nebo brzdové obložení. Vyztužené vstříkované PF-R se uplatňují pro automobilový průmysl. PF-R jsou známy pod obchodním názvem bakelit nebo ebolit. [3]

### 3 HOUŽEVNATOST REAKTOPLASTICKÝCH MATRIC

Jelikož jsou reaktoplastické matrice zesíťované, nabízejí mnoho užitečných vlastností. Pro zachování všech termomechanických vlastností je potřeba zachovat vysokou hustotu příčných vazeb sítě, což vede k nízké odolnosti vůči vzniku a šíření trhlin. Problémem zvýšení houževnatosti spočívá v tom, že hromadění kapalných změkčovadel snižuje přilnavost vláken v matrici kompozitu a dochází ke snížení mechanických vlastností kompozitů. Mezi možnosti zvýšení houževnatosti patří například:

- začlenění flexibilního řetězce do struktury sítě
- smíchání s pružným polymerem
- snížení hustoty příčných vazeb sítě
- začlenění plniva (elastomer, termoplast)



*Obr. 9. Rozdíl šíření trhlin mezi křehkým materiálem a materiálem se začleněnými elastomery [19]*

Pokud je křehký materiál zatížen vysokým mechanickým namáháním, nedokáže materiál pohltit vzniklou energii a začnou se vytvářet trhliny. Křehký lom se dokáže při malé spotřebě energie a nepatrné deformaci šířit vysokou rychlostí a tím se řadí mezi nebezpečné druhy porušení materiálu. Pro zvýšení houževnatosti je potřeba vnést do materiálu mechanismus, který dokáže pohltit energii při mechanickém namáhání (*Obr. 9.*). [17]

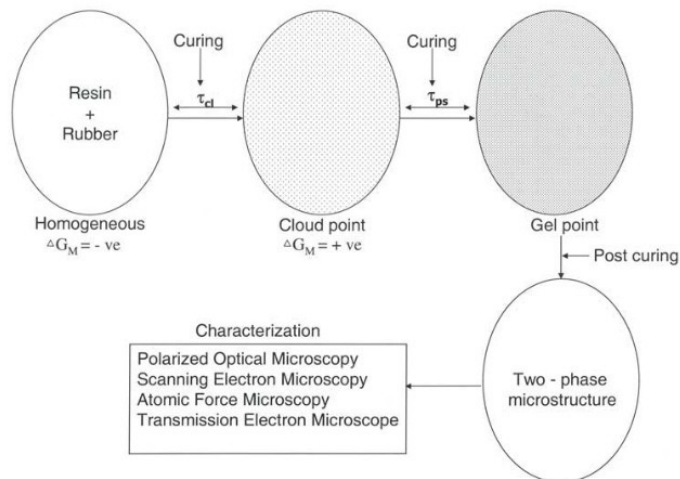
#### 3.1 Modifikátory houževnatosti reaktoplastických matric

Zvýšení houževnatosti můžeme dosáhnout vytvořením směsi s kapalným kaučukem nebo vytvořením disperze „core-shell“ částic. Zvyšování houževnatosti pomocí kapalného kaučuku je závislé na jeho molární hmotnosti, funkčnosti a je potřeba dodržet tyto podmínky:

- nízká měrná hmotnost pro snadnou mísitelnost

- funkční skupiny, které jsou reaktivní s pryskyřicí
- vytvoření homogenního roztoku s pryskyřicí, tak aby se vytvořila dvoufázová mikrostruktura

Pro vytvoření dvoufázové mikrostruktury je důležité, aby změna Gibbsovy energie ( $\Delta G_m$ ), při konstantní teplotě a tlaku, byla záporná. Změna Gibbsovy energie při konstantní teplotě je závislá na rozpustnosti, chemické povaze a molekulové hmotnosti přidávaného kaučuku. Proto by měl být kaučuk volen tak, aby Gibbsova volná energie byla při vytvrzovací teplotě záporná. Tvorba dvoufázové struktury začíná tím, že se smíchá pryskyřice s kaučukem tak, aby vznikla homogenní směs. V počáteční fázi vytvrzovací reakce, kdy roste molekulová hmotnost směsi a změna Gibbsovy energie je kladná. V určitém okamžiku počáteční fáze vytvrzovací reakce dochází k separaci kaučuku, což je nazýváno jako „cloud point“ (dojde k zakalení původně transparentní směsi). Reakce dále pokračuje do fáze zgelovatění, kdy už nedochází k separaci částic vlivem rychlého nárůstu viskozity. Posledním krokem je vznik zesíťované struktury, vlivem zvýšení teploty. Celý proces je popsán na *Obr. 10*. Vznik dvoufázové mikrostruktury je žádoucí, protože tak nedochází ke snížení teploty skelného přechodu pryskyřice. [17]



*Obr. 10. Popis reakce vyvolávající fázovou separaci při modifikaci reaktoplastické pryskyřice pomocí kaučukové složky [17]*

### 3.1.1 Modifikátory pro UP-R

Při vytvrzování UP-R dochází k objemovému smrštění (7-10%), což má za následek vady při výrobě, např. vlnitost povrchu nebo vznik trhlin. Jako řešení problému se přidávají neaktivní přísady, např. polyuretan (PU), polymethylmetakrylát (PMMA) nebo polyvinylacetát (PVAC). Tyto přísady mohou i nemusí být reaktivní s nevytvrzenou pryskyřicí, nicméně po vytvrzení pryskyřice by měly být začleněny do struktury pryskyřice. [17]

Jednou z dalších variant zvyšování houževnatosti jsou reaktivní kapalné kaučuky, například butadien-akrylonitrilový kaučuk. Ten obsahuje funkční skupiny, jako karboxylovou, aminovou, akrylátovou nebo hydroxylovou, díky kterým se zvyšuje adheze mezi modifikátory a pryskyřicí během vytvrzování. [20]

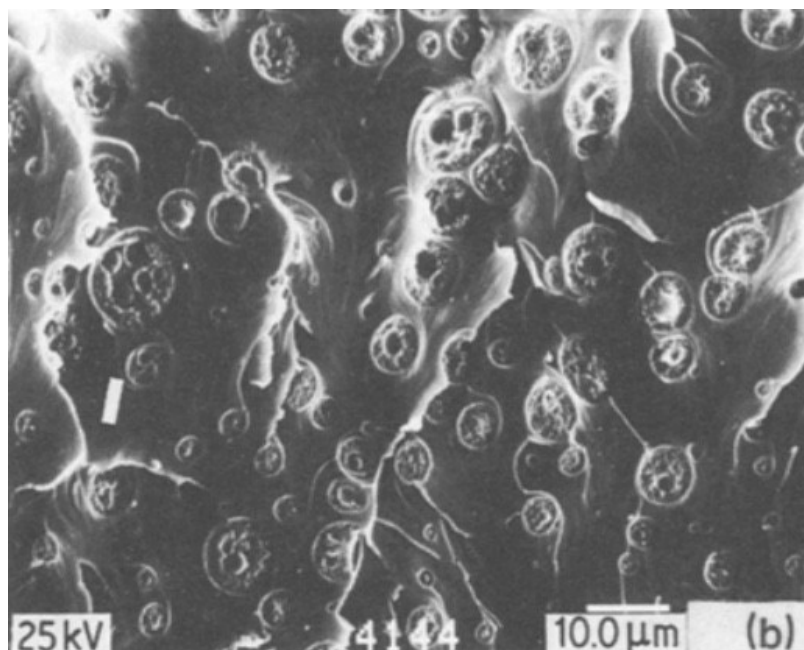
#### 3.1.1.1 Směs UP-R s funkčními elastomery

Studie A. Cheriana a E. Thachil uvádí, že houževnatost, odolnost proti rázu a tažnost UP-R může být zvýšena při začlenění funkčních elastomerů do matrice buď chemickou, nebo fyzikální cestou. Při fyzikální cestě, by měly být kapalné či pevné kaučuky dokonale mísitelné v nevytvrzené matrici. Elastomery použité pro zvýšení houževnatosti by měly splňovat tyto charakteristiky:

- velká část elastomeru by měla být termodynamicky neslučitelná s pryskyřicí
- musí obsahovat dostatečné množství polárních skupin pro zvýšení rozpustnosti v pryskyřici
- pokud je použita výztuž v matrici, měly by mít polární skupiny elastomeru silnou afinitu k výztuži
- pro snadnější dispergaci elastomerů v matrici, by měly elastomery zesíťovat pomocí peroxidů pomaleji než UP-R
- elastomery by měly mít vysokou molekulovou hmotnost

Chemická modifikace může být dosažena pomocí kapalných kaučuků, které jsou zakončeny hydroxylovou nebo karboxylovou skupinou. Tyto skupiny reagují se skupinami kyselin nebo glykolů v UP-R a díky tomu jsou kaučuky obsaženy v hlavním řetězci. Funkční elastomery ovlivní vlastnosti UP-R tak, že se prodlouží řetězec nebo se zvýší interakce mezi vazbami. [21]

Nemodifikované elastomery jsou hůře kompatibilní s UP-R, protože není vytvořena optimální distribuce částic. Je vhodnější použít elastomery s reaktivními funkčními skupinami, u kterých je docíleno optimální dispergace částic v celé fázi polyesteru (*Obr. 11*). Mezi vhodné elastomery patří epoxidovaný přírodní kaučuk (ENR), přírodní kaučuk zakončený hydroxylem (HTNR), polybutadien zakončený hydroxylem (HTPB) a maleátovaný (maleinizovaný) nitril kaučuk (MA-g-NBR). [21]



*Obr. 11. Snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) modifikované polyesterové pryskyřice pomocí kapalného nitril-butadienového kaučuku (4 pph) [22]*

Pevné elastomery jsou nejprve na dvouválcí rozmíchány a poté se nechají po dobu 24 hodin rozpustit ve styrenu. Styren je dobrým rozpouštědlem pro elastomery a dobře kopolymeruje s polyesterem. Poté je celá směs dokonale zhomogenizována mícháním a vytvrzena při pokojové teplotě po dobu 24 hodin. Nakonec se celá směs nechá dotvrdit po dobu 3 hodin při 80 °C a vytvrzené vzorky jsou extrahovány s toluenem pro určení nezreagovaného množství elastomeru. [21]

Změny mechanických vlastností jsou uvedeny v *Tab. 6*. Lze vidět, že vlastnosti byly nejvíce zlepšeny MA-g-NBR, a to v koncentraci 2,5 %. Je to nejspíše způsobeno vysokou kompatibilitou, možným roubováním NBR do polyesterového řetězce a dobrou disperzí částic. Podobný vzorec chování ukazuje i ENR, jen v menší koncentraci. Důvodem, proč HTNR nebo HTPB ovlivňují méně UP-R je ten, že mají nižší molekulovou hmotnost. Houževna-

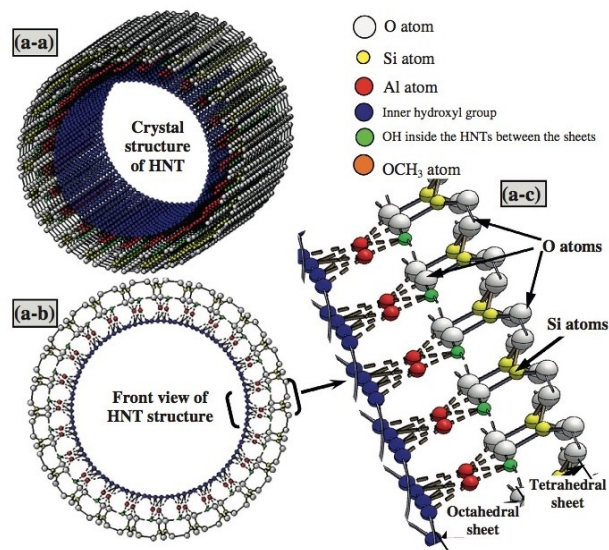
tost byla také nejvíce zvýšena pomocí MA-g-NBR. Zajímavé bylo to, že u všech elastomerů byla zvýšena houževnatost, zároveň i napětí v tahu a nedošlo k narušení žádných jiných vlastností. [21]

Tab. 6. Mechanické vlastnosti směsí UP-R s funkčními elastomery [21]

Směs	Napětí v tahu [MPa]	Modul pružnosti [ $\times 10^2$ MPa]	Prodloužení při přetržení [%]	Houževnatost [MPa]	Rázová houževnatost [ $\times 10^{-2}$ J/mm <sup>2</sup> ]
UPR	33,3	14,1	2,25	0,36	1,21
UPR/HTNR (2 %)	42,8 (2)	10,3 (1)	5,33 (2)	1,11 (2)	3,64 (2,5)
UPR/ENR (2 %)	60,8 (2)	14,7 (2)	4,20 (2)	1,32 (2)	3,61 (2,5)
UPR/HTPB (2,5 %)	54,3 (2,5)	16,1 (2,5)	3,43 (2,5)	0,93 (2,5)	2,67 (2,5)
UPR/MA-g-NBR (2,5 %)	65,9 (2,5)	15,4 (2,5)	4,40 (2,5)	1,45 (2,5)	4,20 (2,5)

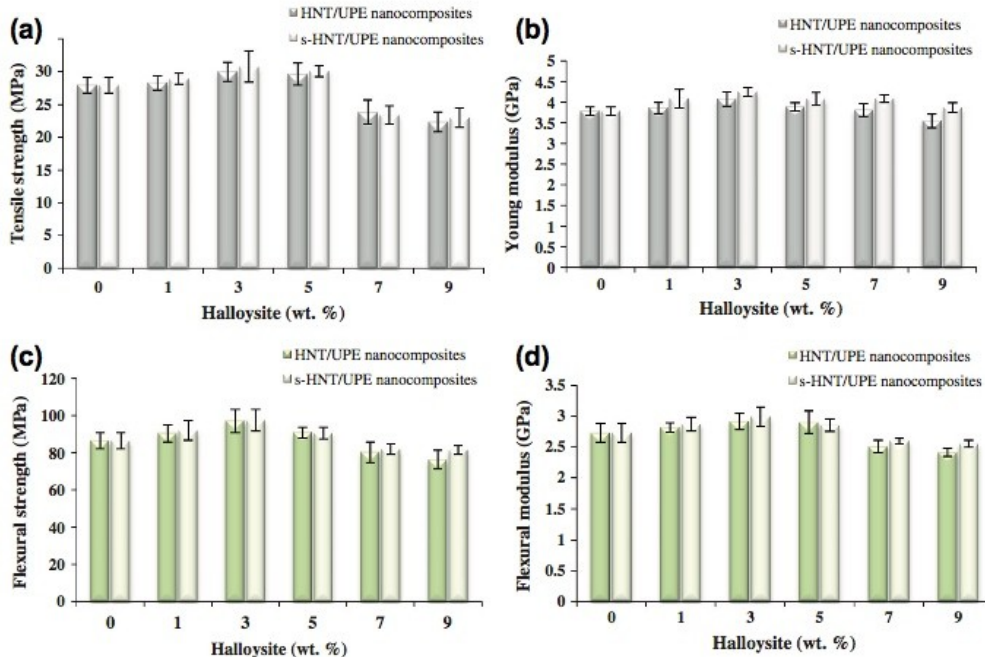
### 3.1.1.2 Směs UP-R s halloysite nanotubes v nanokompozitech

Studie M. T. Albdiry a B. F. Yousif uvádí, že pokud se k UP-R přidá druhá fáze – plniva velikosti v nanometrech, zvýší se hustota příčných vazeb a tím i mechanické vlastnosti. Mohou být použity různé druhy nanočástic, např. jílové nanočástice, oxid titaničitý, různé typy uhlíkových nanotrubic (SWCNT, MWCNT), křemen nebo oxid hlinitý. Například při přidání 3 hm. % organicky modifikovaného jílu (OMC) byl modul v ohybu zlepšen o 31,5 %. Zvýšení termodynamických a mechanických vlastností je připisováno neuspořádané expandované struktuře nanoplňiv a dobré přilnavosti mezi jílovými nanočásticemi a UP-R. Pro dobré poměry a zpracování byly v posledních letech použity pro kompozity nanoplňiva – halloysite nanotubes (HNT). HNT mají trubkovitý tvar, tvořený dvěma vrstvami – tetrahedrální a oktahedrální. Vnější vrstva je tvořena pozitivně nabitými atomy křemíku a vnitřní vrstva pozitivně nabitými atomy hliníku. Celkově jsou HNT negativně nabitě, protože na obou koncích vrstev jsou negativně nabitě atomy O a OH, viz. Obr. 12. I když jsou HNT hydrofilní, měl by jejich povrch být chemicky ošetřen kvůli lepší mezifázové adhezi s molekulami polymeru. Bylo zjištěno, že silanizované HTN (s-HTN) zlepšují mechanické vlastnosti u epoxidových pryskyřic, díky lepšímu kontaktu mezi HTN a pryskyřicí. [23]



Obr. 12. Schéma krystalické struktury HNT [23]

Začleněním HTN nebo s-HTN do 5 hmotnostních procent se zvýšily mechanické vlastnosti, s vyšším obsahem docházelo k poklesu, jak ukazuje Obr. 13. Snížení mechanických vlastností je přisuzováno přítomnosti agregátů v mikrostruktúře, což vede ke špatné mezi-fázové adhezi a špatným přenosem napětí mezi maticí a výztuží. Mechanické vlastnosti nanokompozitů jsou ovlivněny disperzí částic, které se vztahují na materiálové vlastnosti (koncentrace plniv, obsah kompatibilizátoru nebo viskozita matrice). [23]



Obr. 13. Pevnost v tahu (a), Youngův modul pružnosti (b), pevnost v ohybu (c) a modul pevnosti v ohybu (d) pro směs UP-R/HNT a UP-R/s-HNT [23]

Lomová houževnatost po přidavku 3 hm. % HNT byla zvýšena o 11 % a po přidavku 3 hm. % s-HNT o 63 %. Toto zvýšení je v důsledku rovnoměrné disperze částic v UP-R, které slouží ke zpomalení, či zastavení rostoucí trhliny. Jak lze vidět v *Tab. 7*, vyšší přísadavek částic vede ke snížení lomové houževnatosti, v důsledku větších shluků částic vedoucí ke ztrátě plastických zón. [23]

*Tab. 7. Lomová houževnatost směsi UPR/HNT v různých koncentracích [23]*

Obsah (s-)HNT [%]	Lomová houževnatost [MPa.m <sup>0,5</sup> ]	
	HNT	s-HNT
1	2,1	2,44
3	2,28	3,33
5	2,28	2,56
7	1,65	2,4
9	1,42	1,65
Čistá UPR	2,04	
b) průměrná hodnota 0,08, 0,7 MPa.m <sup>0,5</sup>		

### 3.1.1.3 Směs UP-R s grafenoxidem

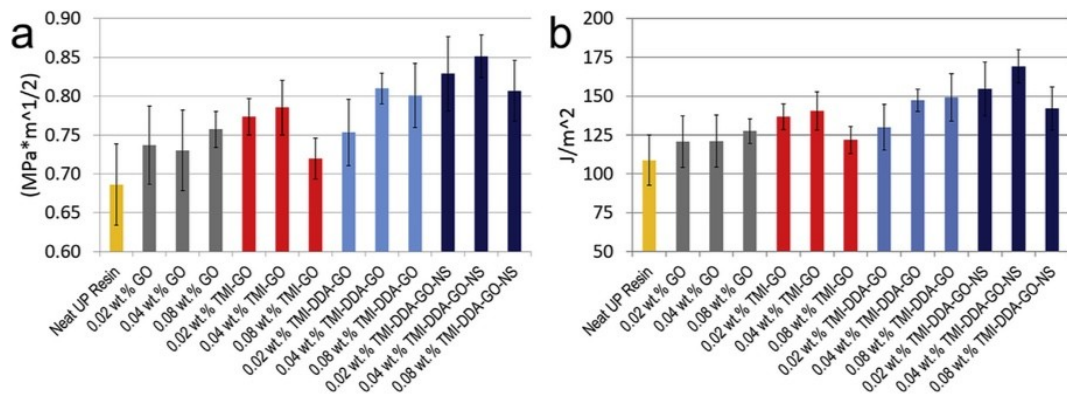
Grafenoxid (GO) se připravuje z grafitu explozivním koktejlem z koncentrované kyseliny sírové a manganistanu draselného. GO se může zredukovat na grafen, který řadíme mezi jeden z nejpevnějších materiálů na světě. Grafen je jedna vrstva grafitu o tloušťce jednoho atomu. Některé studie poukazují na to, že při přidání 1-3 % GO do epoxidové pryskyřice zvýší jak pevnost v tahu, tak i houževnatost. [24][25]

Dle studie S. He a dalších může samostatný GO v pryskyřici tvořit velké shluky, což zhoršuje jejich homogenitu a může to být příčina konstrukční závady. Za účelem ošetření povrchu GO se nejlépe osvědčily 3-isopropenyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzylisocyanate (TMI) a dodecylamine (DDA). Díky TMI je vytvořena kovalentní vazba mezi pryskyřicí a GO částicemi, DDA zlepšuje povrchovou kompatibilitu s pryskyřicí. Mezi výhody patří nízká cena, vzhledem ke zvýšení houževnatosti už při velice nízkých koncentracích. [25]

Lomová houževnatost při rovinné deformaci ( $K_{IC}$ ) byla zvýšena o 12-25 % a rychlost uvolnění deformační energie ( $G_{IC}$ ) byla zvýšena o 18-55 % při použití 0,02-0,08 hm.% derivátů GO. Naměřené hodnoty pro různé koncentrace a složení směsi je uvedeno v *Obr. 14*. Z grafických závislostí je patrné, že nejlepší výsledky byly naměřeny při kombinaci



obou povrchových modifikátorů a bez použití ultrazvuku (-NS). Díky kombinaci obou modifikátorů je snadnější dispergace částic a nevytváří se velké shluky. Při použití ultrazvuku byla zjištěna lepší dispergace částic, ale byla naměřena menší hodnota lomové houževnatosti. Kolísání hodnot při použití čistého GO bylo způsobeno tím, že grafen snižoval schopnost síťování. [25]



Obr. 14.  $K_{IC}$  (a) a  $G_{IC}$  (b) modifikované UP-R pomocí derivátů GO [25]

### 3.1.1.4 Hybridní polymerní síť UP-R a akrylátového epoxidovaného sójového oleje (ESOA)

Epoxidovaný sójový olej patří mezi rostlinné oleje, které jsou levné, biokompatibilní, vykazují nízkou toxicitu, viskózní a dobře mísitelné s ostatními kapalinami. Rostlinné oleje se používají pro přípravu „green composites“, což jsou biokompozity složené z biodegradabilní pryskyřice a přírodních vláken. ESOA se připravuje reakcí epoxidovaného sójového oleje a kyseliny akrylátové. Podle studie S. Panda, P. Mohanty a dalších bylo zjištěno, že kombinace biodegradabilního materiálu a nenasycené polyesterové pryskyřice, přináší inovaci v podobě zlepšení houževnatosti, redukce napětí při deformaci a zlepšení tepelné odolnosti. [10][26]

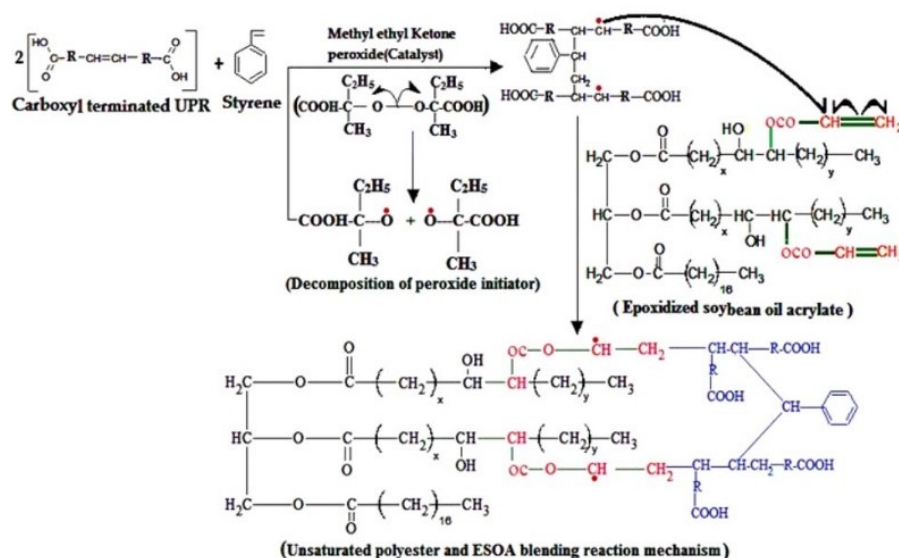
Bylo zjištěno, že nejlepší výsledky byly dosaženy při 20 hm. % směsi s ESOA. Frakční pnutí bylo zvýšeno o 60 %, houževnatost o 23 % a rázová houževnatost o 33 % oproti čisté pryskyřici. Vlastnosti směsí při různých hmotnostních poměrech jsou uvedeny v Tab. 8. Síťování probíhá díky dvojným vazbám, které jsou obsaženy v kyselině akrylové v ESOA. Tyto skupiny zabraňují šíření molekulárního řetězce, což má za následek lepší absorpci energie

a zlepšení vlastností. V posledním řádku v Tab. 8 lze vidět, že houževnatost samostatné

ESOA biodegradabilní pryskyřice je vyšší, než čistá UP-R. Na druhou stranu lze vyčíst, že vyšší přírůstek ESOA už dále nezlepší mechanické vlastnosti. Důvodem jsou volné konce řetězců. [10]

Tab. 8. Frakční pnutí, houževnatost a rázová houževnatost čisté UP-R a směsi UP-R/ESOA v různých hmotnostních poměrech [10]

Materiál (poměr koncentrací [%])	Frakční pnutí [%]	Houževnatost [MJ/m <sup>3</sup> ]	Rázová houževnatost [J/m]
UPR	2,56 ± 0,2	0,6 ± 0,5	32 ± 5
UPR/ESOA (90/10)	2,78 ± 0,2	1 ± 0,3	39 ± 3
UPR/ESOA (80/20)	4,1 ± 0,3	2,3 ± 0,5	48 ± 3
UPR/ESOA (70/30)	3,2 ± 0,2	1 ± 0,5	39 ± 3
ESOA	10,2 ± 0,2	2 ± 0,3	50 ± 4



Obr. 15. Chemické interakce mezi UP-R a ESOA [10]

### 3.1.1.5 Směs UP-R s Core-shell rubbers

Core-shell rubbers (CSR) jsou částice, které se skládají z měkkého jádra a tvrdého obalu. Měkké jádro může být z poly(n-butyl akrylátu) (PBA) a tvrdá skořápka může být z methylmetakrylátu (MMA), ethylenglykoldimethakrylátu (EGDMA) nebo glycidyl metakrylát (GMA) o různých koncentracích. [20]

Při studiu ovlivnění mechanických vlastností pomocí CSR byla použita pryskyřice vyrobená z maleinanhydridu (MA), 1,2-propylenglykolu (PG) a anhydridu kyseliny ftalové (PA). CSR byly syntetizovány v různých kombinacích z výše uvedených materiálů. Pro lepší

kompatibilitu celého systému, byly nejprve CSR rozpuštěny ve styrenu po dobu jednoho dne při pokojové teplotě a poté byly rozpuštěné CSR smíchány při 60 °C s reaktanty pryskyřice. Bylo zjištěno, že CSR s relativně polárním monomerem GMA obsaženým v obalu, jsou hůře kompatibilní s pryskyřicí než CSR s relativně nepolárním monomerem MMA. [20]

Při přidání CSR do UP-R se snížila rázová houževnatost až o 30 % a pevnost v tahu až o 45 %. Díky horší kompatibilitě CSR s UP-R během vytvrzování, klesá jak rázová houževnatost, tak i pevnost v tahu v závislosti na rostoucím množství CSR. Na druhou stranu, byl zvýšen Youngův modul pružnosti až o 16 % oproti čisté UP-R. Nejvíce byl zvýšen pro nejméně kompatibilní systém (obsah GMA 10 %). Youngův modul reprezentuje míru odolnosti proti deformaci a je závislý na stupni zesítnění. V tomto případě je spíše spojen se stupněm těsnosti polymerní sítě, protože při vyšším stupni separace fází dochází ke snížení obsahu styrenu v kontinuální fázi. Nižší délka zesítnění a kompaktnější síť může vést po vytvrzení ke zvýšení modulu pružnosti. Lomová houževnatost byla zvýšena až o 50 % a deformační energie až o 115 % a to pro nejvíce kompatibilní systém (bez obsahu GMA). Důvodem byla lepší mezifázová adheze celého systému. Přidáním většího množství CSR se snižovala kompatibilita s pryskyřicí a docházelo ke snížení lomové houževnatosti a deformační energie. [20]

Tab. 9. Mechanické vlastnosti modifikované UP-R pomocí CSR [20]

Složení směsi		w <sub>%</sub> CSR [%]	Rázová houževnatost [J/m]	Youngův modul [MPa]	Pevnost v tahu [MPa]	Lomová houževnatost [MPa.m <sup>1/2</sup> ]	Deformační energie [J/m <sup>2</sup> ]
UP-R	-	0	20,4 ± 0,6	394 ± 15	26,6 ± 2,3	1,09 ± 0,02	2,58 ± 0,23
UP-R	BA/MMA-EGDMA	5	17,2 ± 0,4	412 ± 11	22,7 ± 1,2	1,61 ± 0,02	5,58 ± 0,39
UP-R	BA/MMA-EGDMA	10	15,7 ± 0,2	431 ± 11	19,4 ± 1,3	1,34 ± 0,02	3,84 ± 0,31
UP-R	BA/MMA-EGDMA-GMA(5%)	5	17,0 ± 0,2	405 ± 15	20,3 ± 1,1	1,32 ± 0,01	3,83 ± 0,28
UP-R	BA/MMA-EGDMA-GMA(5%)	10	15,2 ± 0,3	410 ± 12	18,5 ± 1,5	1,26 ± 0,02	3,50 ± 0,34
UP-R	BA/MMA-EGDMA-GMA(10%)	5	15,3 ± 0,2	449 ± 15	15,6 ± 1,1	1,3 ± 0,01	3,35 ± 0,20
UP-R	BA/MMA-EGDMA-GMA(10%)	10	14,4 ± 0,1	457 ± 14	14,8 ± 1,5	1,24 ± 0,01	3,01 ± 0,22

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 CÍL PRAKTICKÉ ČÁSTI

Cílem praktické části této bakalářské práce je připravit směsi vybraných kaučuků s nenasycenou polyesterovou pryskyřicí, najít vhodný postup přípravy a způsob vytvrzování zkušebních vzorků pro testování rázové houževnatosti a ověřit vliv těchto kaučuků na houževnatost nenasycené polyesterové pryskyřice.

## 5 POUŽITÉ MATERIÁLY

V této kapitole se budu věnovat použitým materiálům a jejich vlastnostem.

### 5.1 Pryskyřice

Pro experimentální účely byly použity dva typy polyesterové pryskyřice s různou viskozitou. Z počátku byly pokusy prováděny s pryskyřicí Polylite 31660–30 od firmy Reichhold, která má poměrně vysokou viskozitu a byly problémy s naléváním do formy, zejména po přidání kaučuku. Proto byla vybrána pryskyřice s nižší hodnotou viskozity, a to E-96 od firmy Erco.

#### 5.1.1 Polyesterová pryskyřice – E-96

Pryskyřice E-96 je založená na maleinové kyselině, která se používá pro výrobu BMC/SMC. Pryskyřice je vysoce reaktivní a má vysokou hustotu. Technický list garantuje velmi dobré mechanické vlastnosti, vysokou teplotní odolnost a velmi dobrou smáčivost, díky které je možné použít vysoký podíl plniva.

E-96 se používá pro SMC směsi se skelnými vlákny pro interiérové a exteriérové části automobilů a tam, kde jsou požadovány dobré mechanické vlastnosti. Technický datový list je přiložen k práci jako Příloha I.

#### 5.1.2 Polyesterová pryskyřice – Polylite 31660–30

Jedná se o vysoce reaktivní ortoftalovou pryskyřici se střední viskozitou používanou pro výrobu BMC/SMC. Vyniká dobrými mechanickými vlastnostmi, vysokým povrchovým leskem nebo dobrou kompatibilitou s aditivou proti smršťení. Technický datový list je přiložen k práci jako Příloha II.

Tab. 10. Vybrané vlastnosti tekutých pryskyřic

	E-96	Polylite 31660-30
Kyselina	maleinová	ortoftalová
Viskozita [cP]	3550 ± 20%	1300-1500
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	-	1,15 ± 0,02
Hodnota [kyselosti] [mgKOH/g]	20 ± 20%	20-25
Obsah [styrenu] [%]	31 ± 3	35 ± 1,5
Exotermní [peak] [°C]	220 ± 20%	260 ± 285

## 5.2 Modifikátory

Modifikátory pro zvýšení houževnatosti polyesterové pryskyřice byly použity hydrogenovaný nitril-butadienový kaučuk, styren-butadienový kaučuk, nanoprenový kaučuk, kapalný butadienový kaučuk a kapalný isoprenový kaučuk. Vybrané vlastnosti použitých kaučuků jsou uvedeny v *Tab. 11*.

### 5.2.1 Hydrogenovaný nitril-butadienový kaučuk – HNBR THERBAN LT 2007

Vulkanizáty HNBR mají velice dobré mechanické vlastnosti, velmi dobrou odolnost proti oděru, ozonu, povětrnostním podmínkám a technickým olejům. Díky vysoké odolnosti při opakovaném ohybu jsou pryžové výrobky používány při průzkumu a výrobě ropy, např. hadice, těsnění statory nebo pryžové zboží pro vrtné trubky. Dále je vhodný pro kvalitní těsnění, membrány, klínové řetězy automobilů nebo hydraulické spojky. Technický datový list je přiložen k práci jako Příloha III.

### 5.2.2 Styren – butadienový kaučuk – SBR 1500

Styren – butadienový kaučuk je synteticky vyráběný a v podstatě je to kopolymer styrenu (23,5 %) a butadienu (76,5 %), který má vysokou molekulovou hmotnost v kombinaci s dobrým vytlačovacím chováním. SBR 1500 má vysokou pevnost a vysokou houževnatost,

a proto je vhodný pro použití při elastickém namáháním. Vykazuje vynikající odolnost proti řezání, trhání, oděru a obsahuje antioxidanty zabraňující degradaci produktu. Při polymerizaci je použita kalafuna, což má za následek lepší lepivost mezi gumovými spoji. Používá se při výrobě pneumatik nebo lisovaných či extrudovaných výrobků. Technický datový list je přiložen k práci jako Příloha IV.

### 5.2.3 Nanoprenový kaučuk – Nanoprene B M75OH VP

Nanopren je složen ze sférických částic o přibližné velikosti 50 nm a je připravován emulzním procesem. Vzhledem k vysoké hustotě zesílení jsou částice nerozpustné, ale ve vhodných rozpouštědlech se zvětší. Druhy nanoprenu se liší v poměru styren/butadien a jsou charakterizovány teplotami skelných přechodů od -75 až do 60 °C. Povrch nanoprenu je ošetřen hydroxylovými skupinami, které mohou tvořit silné interakce s polárním prostředím. Technický datový list je přiložen k práci jako Příloha V.

### 5.2.4 Kapalný butadienový kaučuk – LBR 302 CE 1901–04

Nízkomolekulární kapalné butadienové kaučuky mohou být použity jako „coagents“ pro ethylenpropylendienový kaučuk (EPDM). Mají významný vliv na kinetiku síťování EPDM pomocí peroxidu. Může být použit jako plastifikátor přírodního kaučuku, isoprenového kaučuku nebo styren-butadienového kaučuku. [27]

### 5.2.5 Kapalný isoprenový kaučuk – LIR 50 CE 1007–01

Jedná se o isoprenový homopolymer, který je dobře mísitelný s přírodním kaučukem (NR) a také funguje jako dobrý plastifikátor pro NR. Používá se pro výrobu pneumatik, protože zlepšuje zpracovatelnost gumové směsi v pneumatikách a zvyšuje jejich výkon (lepší přilnavost a odolnost proti opotřebení). [27]

Tab. 11. Vybrané vlastnosti modifikátorů

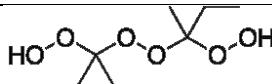
Modifikátor	HNBR Therban LT 2007	SBR 1500	Nanoprene BM75OH UP	LBR 302	LIR 50
Hustota [g.cm <sup>-3</sup> ]	0,96	0,94	0,94	-	-
Viskozita Mooney ML <sub>1+4</sub> [100°C]	74 ± 10	52	-	38	-
Teplota skelného přechodu T <sub>g</sub> [°C]	-	-49	-77	-85	-63
Viskozita řaveniny [Pa.s při 88°C]	-	-	-	0,6	500

## 5.3 Další přísady

- MEKP – methyl ethyl keton peroxid. Jedná se o organický peroxid, který se při 30 až 60% koncentraci používá k iniciaci zesíťování nenasycených polyesterových pryskyřic.

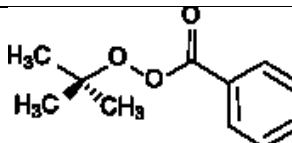


Tab. 12. Vybrané vlastnosti MEKP [28]

Strukturní vzorec	
Sumární vzorec	$C_8 H_{18} O_6$
Molární hmotnost [g/mol]	210,226
Bod tání [°C]	117,8
Teplota rozkladu [°C]	82,2
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	1,17
Vzhled	bezbarvý
pozn. Teploty tání a varu jsou uvedeny při atmosférickém tlaku (101,325 kPa). Hustota je uvedena při teplotě 20 °C.	

- TBPB – terc-butyl peroxybenzoát. Slouží jako iniciátor radikálové polymerace PVC nebo nenasyčených polyesterových pryskyřic.

Tab. 13. Vybrané vlastnosti TBPB [29]

Strukturní vzorec	
Sumární vzorec	$C_{11} H_{14} O_3$
Molární hmotnost [g/mol]	194,23
Bod tání [°C]	7,8
Bod varu [°C]	112,2
Teplota rozkladu [°C]	
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	1,04
Vzhled	bezbarvý
pozn. Teploty tání a varu jsou uvedeny při atmosférickém tlaku (101,325 kPa). Hustota je uvedena při teplotě 25 °C.	

- Urychlovač – kobaltový urychlovač slouží ke zrychlení procesu vytvrzování při pokojové teplotě

## 6 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES

V této kapitole se budu věnovat rozpouštění kaučuků a následným vytvrzováním modifikovaných pryskyřic.

### 6.1 Rozpouštění kaučuků

Nejprve bylo potřeba kaučuk rozdrtit na co nejmenší částice pro snadnější rozpouštění, což bylo provedeno za pomoci kapalného dusíku zchlazením pod teplotu skelného přechodu a následným rozdrčením v mlýnu. Tento postup byl aplikován pro HNBR a nanopren. Výsledek lze vidět na *Obr. 16*. SBR byl rozstříhán.



*Obr. 16. Na obrázku HNBR, nanopren a SBR (zleva). Obrázky v druhé řadě odpovídají kaučukům po drcení.*

V dalším kroku byly různé navážky kaučuku ponechány ve styrenu po dobu 24 hodin, aby došlo k jejich rozpuštění. Po rozpuštění kaučuků byla směs dokonale zhomogenizována pomocí elektrického míchadla. U SBR došlo k jeho rozpuštění. U HNBR a nanoprenu došlo k jejich nabobtnání, protože se jedná o polární kaučuky, které byly rozpouštěné v nepolárním rozpouštědlu. Výsledek lze vidět na *Obr. 17*. Kapalné kaučuky nebylo potřeba před zamícháním do pryskyřice rozpouštět ve styrenu.



Obr. 17. Rozpuštěné kaučuky (zleva – HNBR, SBR, nanopren) ve styrenu

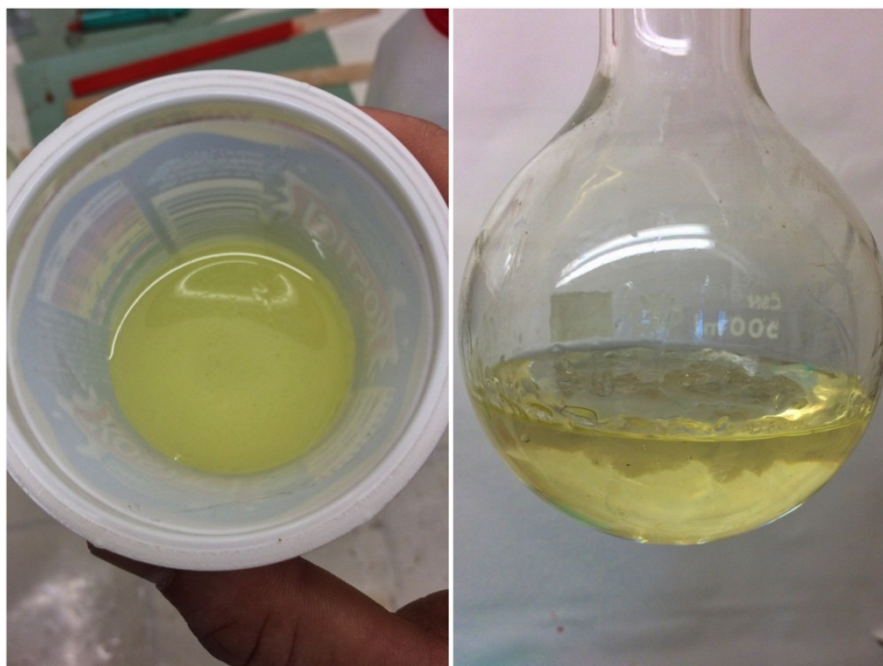
## 6.2 Vytváření směsi pryskyřice s kaučukem

Po rozpuštění, popř. bobtnání kaučuků byly vytvořeny směsi s pryskyřicí o různých hmotnostních koncentracích kaučuků, jejich složení je uvedeno v Tab. 14. Homogenní směs pryskyřice a kaučuku bylo možné vytvořit u kapalného kaučuku LBR 302 pro všechny koncentrace kaučuku a u nižších koncentrací SBR a HNBR (do 3 hm. %). U vyšších koncentrací SBR a HNBR docházelo k separaci kaučuku a nemohlo být s nimi dále pracováno (Obr. 18). Homogenní směs pryskyřice a nanoprenu nebyla vytvořena. Jak už bylo řečeno, nanopren pouze nabobtnal a díky velkému rozdílu viskozit obou složek došlo k separaci kaučuku u všech koncentrací. Stejný problém nastal i u kapalného kaučuku LIR 50.

Je potřeba podotknout, že celkový obsah styrenu v celé směsi by měl být do 50 % [3], protože vyšší obsah by mohl negativně ovlivňovat houževnatost. Z důvodu rozpouštění kaučuků ve styrenu bylo nutné odpařit určité množství styrenu z pryskyřice pomocí vakuové odparky. Pomocí FTIR byly sledovány změny složení pryskyřice a při odpařování docházelo pouze ke snížení obsahu styrenu.

Tab. 14. Složení směsí

	Směs <sub>1</sub>	Směs <sub>2</sub>	Směs <sub>3</sub>	Směs <sub>4</sub>	Směs <sub>5</sub>
Pryskyřice <sub>[-96]</sub> [g]	100	100	100	100	100
Urychlovač <sub>[-96]</sub> [g]	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
MEKP <sub>[-96]</sub> [g]	2	2	2	2	2
Modifikátor <sub>[-96]</sub> [g]	1,02	2,04	3,06	4,08	5,1
Modifikátor <sub>[-96]</sub> [hm. %]	1	2	3	4	5



Obr. 18. Vlevo detail směsi pryskyřice s HNBR (2 hm. %), vpravo detail separovaného HNBR při 5 hm. %

### 6.3 Vytvrzování

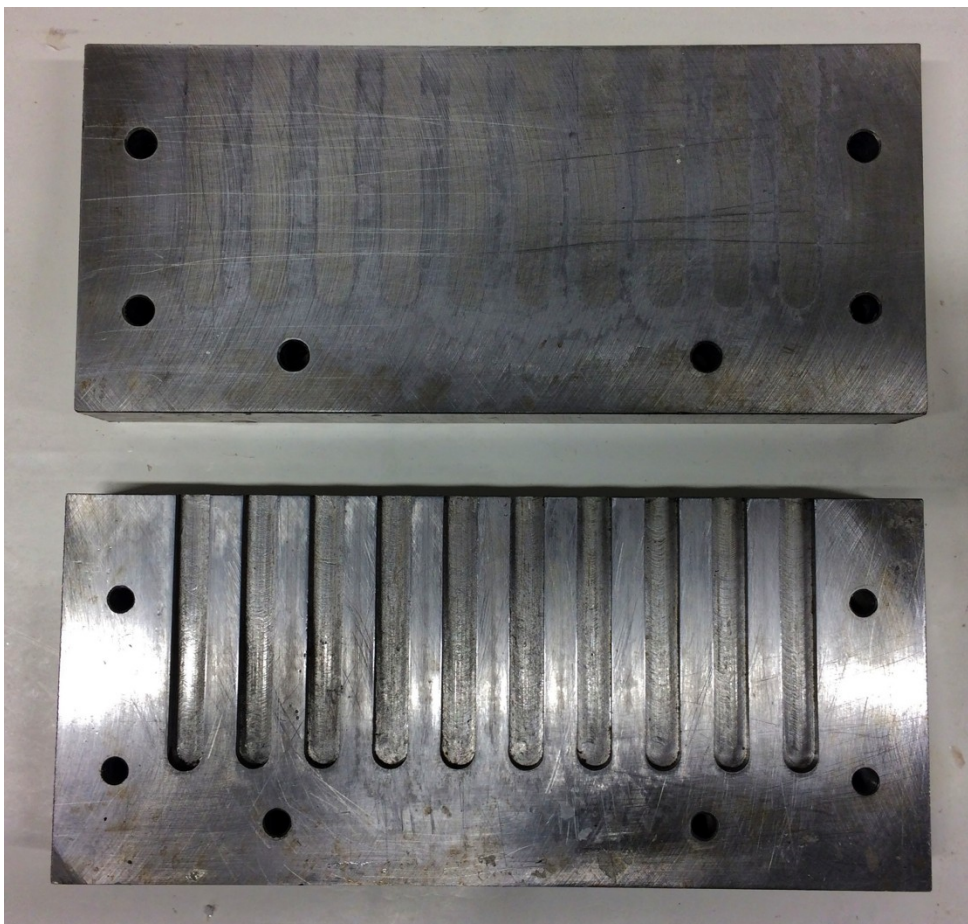
Do směsi pryskyřice s kaučukem byl nejprve přidán urychlovač, který nesmí přijít s peroxidem do přímého kontaktu. Urychlovač totiž rozkládá peroxid a může dojít k výbuchu. Po důkladném promíchání byl přidán MEKP a směs byla nalita do kovové formy (Obr. 19), která byla předem ošetřena silikonovým separátorem pro lepší vyjmutí vytvrzené pryskyřice. V případě použití urychlovače a MEKP byla pryskyřice vytvrzována po dobu 24 hodin při pokojové teplotě a poté se nechala dotvrdit v sušárně po dobu 3 hodin při 140 °C.

U některých vzorků bylo potřeba použít při vytvrzování jiný postup. Z důvodu vysoké viskozity směsi bylo časově náročné nalévání směsi do formy a pryskyřice začala během práce s ní gelovat. Postup byl upraven následovně. Do směsi byl přidán pouze MEKP a



směs byla důkladně zamíchána a nalita do formy. Pryskyřice byla vytvrzována v sušárně po dobu 1 hodiny při 100 °C a poté se nechala dotvrdit 2 hodiny při 140 °C.

Kovová forma byla vyrobena dle požadavků pro zkušební tělesa na stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy. Rozměr zkušebních těles byl zvolen 100×10×4 mm. Rádus ve spodní části zkušebních těles je z důvodu použití drážkovací frézy při výrobě formy.



*Obr. 19. Kovová forma pro zkušební tělesa*

#### **6.4 Vliv styrenu na houževnatost**

Jak už bylo řečeno, v modifikovaných pryskyřicích byl vyšší obsah styrenu než v čisté pryskyřici. Dle literární rešerše by neměla být do 50% obsahu styrenu houževnatost ovlivněna, toto tvrzení mělo být potvrzeno. Nejprve byl zjištěn skutečný obsah styrenu pomocí stanovení těkavých látek. V dalším kroku byly vytvořeny roztoky pryskyřice s 40, 45 a 50 hm. % styrenu, roztoky byly nality do formy a byly vytvrzeny. Vytvrzování probíhalo v sušárně

1 hodinu při 100 °C a poté dotvrzení 2 hodiny při 140 °C.

## 7 POUŽITÉ ZKUŠEBNÍ METODY

### 7.1 Stanovení těkavých látek

Do předem zvážených laboratorních misek byla nalita pryskyřice. Misky s pryskyřicí byly zváženy a dány do sušárny na 140 °C do té doby, než došlo k ustálení hmotnosti. Vysušené vzorky byly zváženy a byl vypočítán obsah těkavých látek podle rovnice (1).

$$w_{\%} = \frac{100 \times (m_z - m_k)}{m_z} \quad (1)$$

kde:

$w_{\%}$  – hmotnostní procento styrenu v UP-R [%]

$m_z$  – hmotnost UP-R na počátku [g]

$m_k$  – hmotnost UP-R na konci [g]

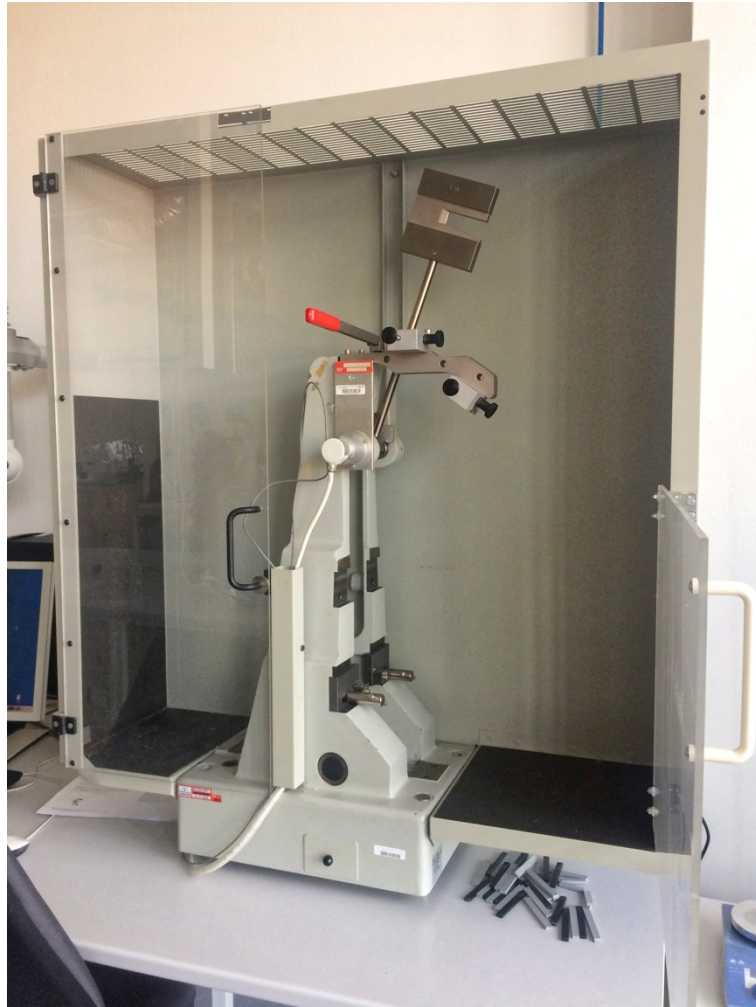
### 7.2 Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy

Rázová houževnatost metodou Charpy byla testována dle normy ČSN EN ISO 179.

Rázová houževnatost daného materiálu souvisí s rázovou energií, která je potřebná pro přeražení zkušebního tělesa bez vrubu, vztažená na původní průřez zkušebního tělesa. Zkušební těleso ve tvaru hranolu je umístěno na podpěrách přístroje a ráz kladiva je veden do středu tělesa, které je ohýbáno vysokou, nominálně konstantní rychlostí. Během zkoušky přístroj zaznamenává energii, která je potřebná pro přeražení. [31]

Mohou nastat tyto případy přeražení:

- Úplné přeražení – těleso je rozděleno na minimálně dva kusy
- Kloubové přeražení – dvě části zkušebního tělesa drží pohromadě pouze tenkou vrstvou v podobě kloubu bez zbytkové tuhosti
- Částečné přeražení – neúplné přeražení tělesa
- Nepřeraženo – těleso není přeraženo, je pouze ohnuto a protlačeno mezi podpěrami [31]



*Obr. 20. Přístroj pro měření rázové a vrubové houževnatosti*

Rázová houževnatost se vypočte podle následující rovnice (2):

$$a_{cU} = \frac{W_b}{hb} \times 10^3 \text{ [kJ} \cdot \text{m}^{-2}] \quad (2)$$

kde:

$W_b$  – energie potřebná k přeražení zkušebního tělesa [J]

$h$  – tloušťka zkušebního tělesa [mm]

$b$  – šířka zkušebního tělesa [mm]

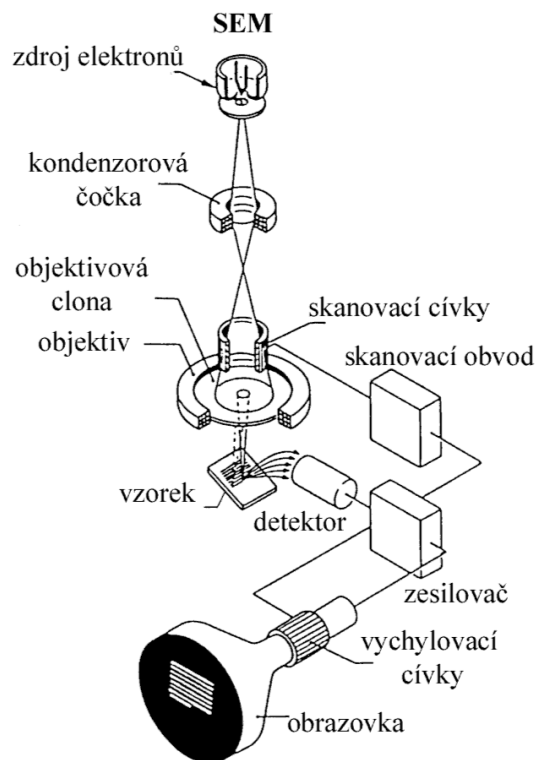
### 7.3 Rastrovací elektronový mikroskop (SEM)

SEM je typ elektronového mikroskopu, který používá paprsek vysokoenergetických elektronů pro generování různých signálů na povrchu vzorku. Signály vycházející z interakce vzorků elektronů ukazují vnější morfologii, chemické složení nebo krystalickou strukturu. Elektronový paprsek je snímán rastrovým detektorem a poloha paprsku je kombinovaná s detekovaným signálem pro vytvoření obrazu. SEM je schopen dosáhnout rozlišení větší než 1 nm a také provádět analýzy vybraných míst ve vzorku, což je užitečné při kvalitativní stanovení chemických kompozic, krystalických struktur nebo orientací. [32]

Principem SEM jsou zrychlené elektrony nesou kinetickou energii, která se rozptýlí v různé signály v momentě, kdy jsou dopadající elektrony zpomaleny o pevný vzorek. Signály vznikají díky interakcím elektron-vzorek a zahrnují sekundární elektrony, zpětně rozptýlené elektrony (BSE), difraktované zpětně rozptýlené elektrony (EBSD), fotony, viditelné světlo a teplo. BSE slouží pro zobrazení morfologie a topografie na vzorcích a EBSD slouží k zobrazení kontrastů ve vícefázových vzorcích. [32]

SEM se často používá ve spojení s elektronově disperzním spektrometrem (EDS), který dokáže stanovit prvkové složení povrchu. [32]





Obr. 21. Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu [33]

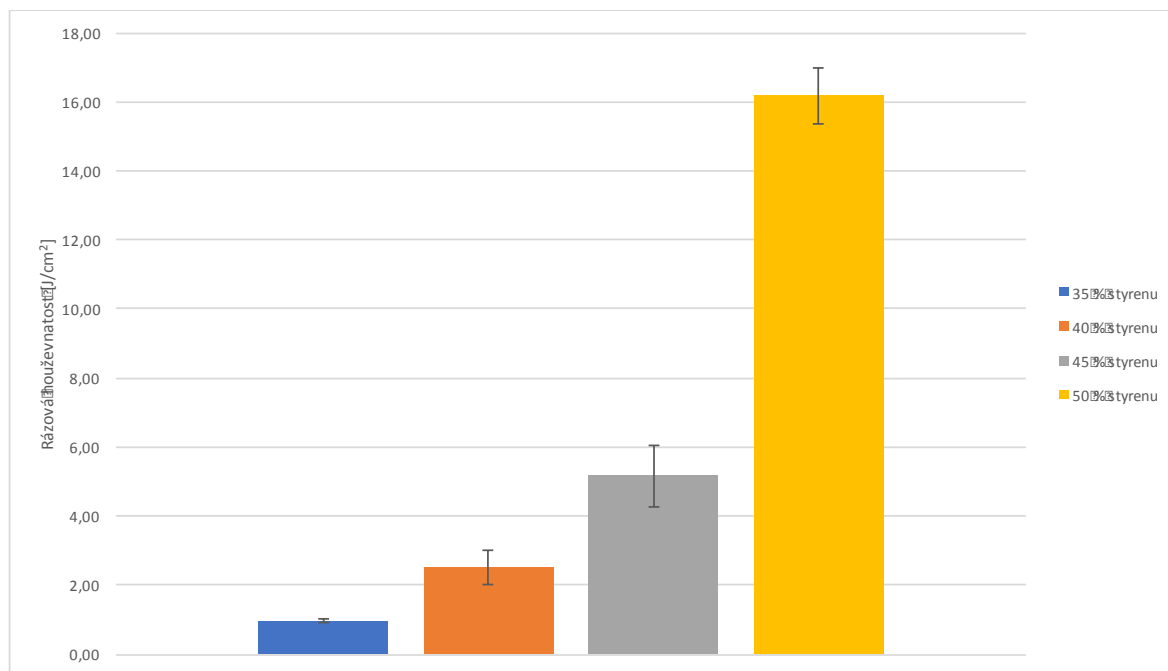
## 8 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 8.1 Vliv styrenu na houževnatost

Jak lze vidět v *Tab. 15*, s rostoucím obsahem styrenu v pryskyřici roste i rázová houževnatost. Tento fakt může být způsoben například tím, že vyšší obsah styrenu oddálí řetězce molekul v zesíťované struktuře. Jedním z dalších důvodů může být ten, že s rostoucím obsahem styrenu se snižovala viskozita pryskyřice a vzduchové bubliny vznikající při míchání a vytvrzování směsi mohly rychleji unikát. Vzduchové bubliny ve vzorcích mohou výrazně ovlivňovat houževnatost, protože snižují energii potřebnou k přeražení zkušebních vzorků a zrychlují šíření trhliny.

*Tab. 15. Naměřené hodnoty rázové houževnatosti UP-R s různým obsahem styrenu*

Obsah styrenu v UPR [%]	Rázová houževnatost [J/cm <sup>2</sup> ]
35	0,96 ± 0,04
40	2,51 ± 0,51
45	5,16 ± 0,88
50	16,17 ± 0,84



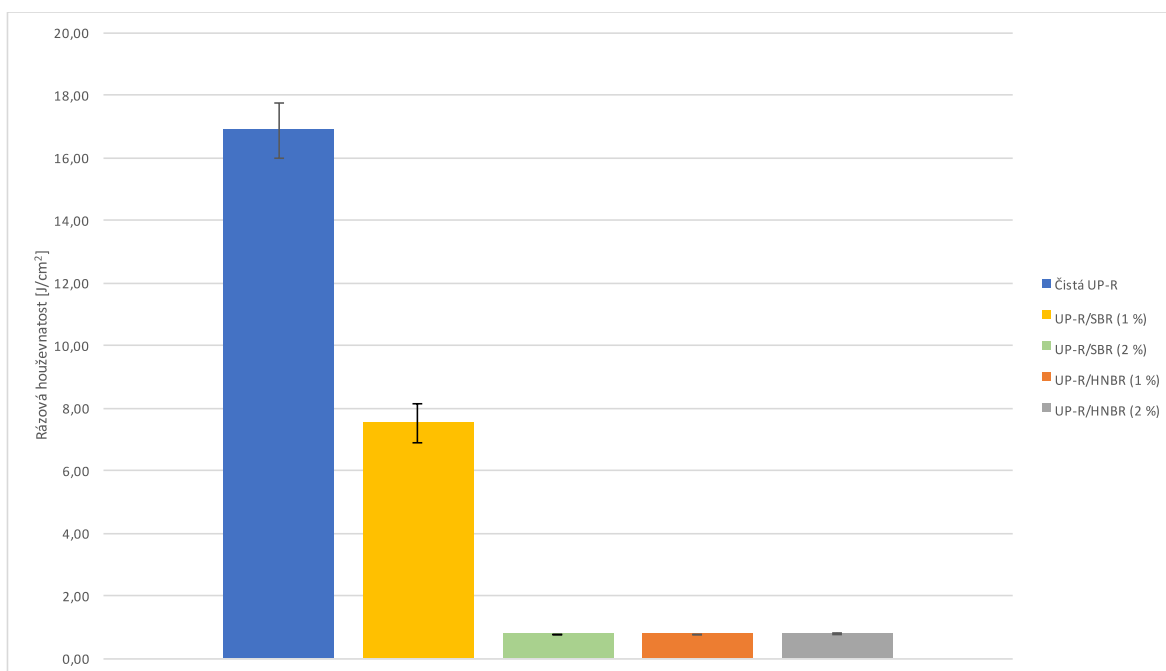
*Obr. 22. Srovnání rázové houževnatosti UP-R s různým obsahem styrenu*

## 8.2 Houževnatost modifikované UP-R pevnými kaučuky

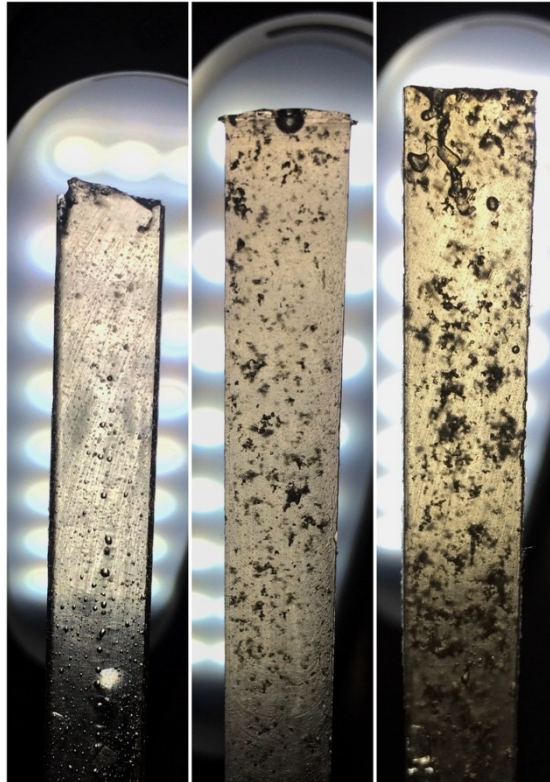
V Tab. 16 lze vidět, že rázová houževnatost modifikované pryskyřice výrazně klesla oproti čisté pryskyřici u všech vzorků. Při vytvrzování došlo k separaci kaučukovitých částic, ale jejich distribuce nebyla v celém objemu stejná a velikost částic byla různá. Na Obr. 24 lze vidět špatnou dispergaci částic SBR v modifikovaných vzorcích pryskyřice. Aby došlo ke zvýšení houževnatosti pryskyřice, je potřeba aby byly přibližně stejně velké kaučukovité částice rozptýlené v celém objemu pryskyřice.

Tab. 16. Naměřené výsledky rázové houževnatosti modifikované UP-R pevnými kaučuky

	Rázová houževnatost [J/cm <sup>2</sup> ]
Čistá UP-R	16,87 ± 0,89
UP-R/HNBR (1 %)	0,76 ± 0,01
UP-R/HNBR (2 %)	0,78 ± 0,02
UP-R/SBR (1 %)	7,51 ± 0,64
UP-R/SBR (2 %)	0,77 ± 0,01

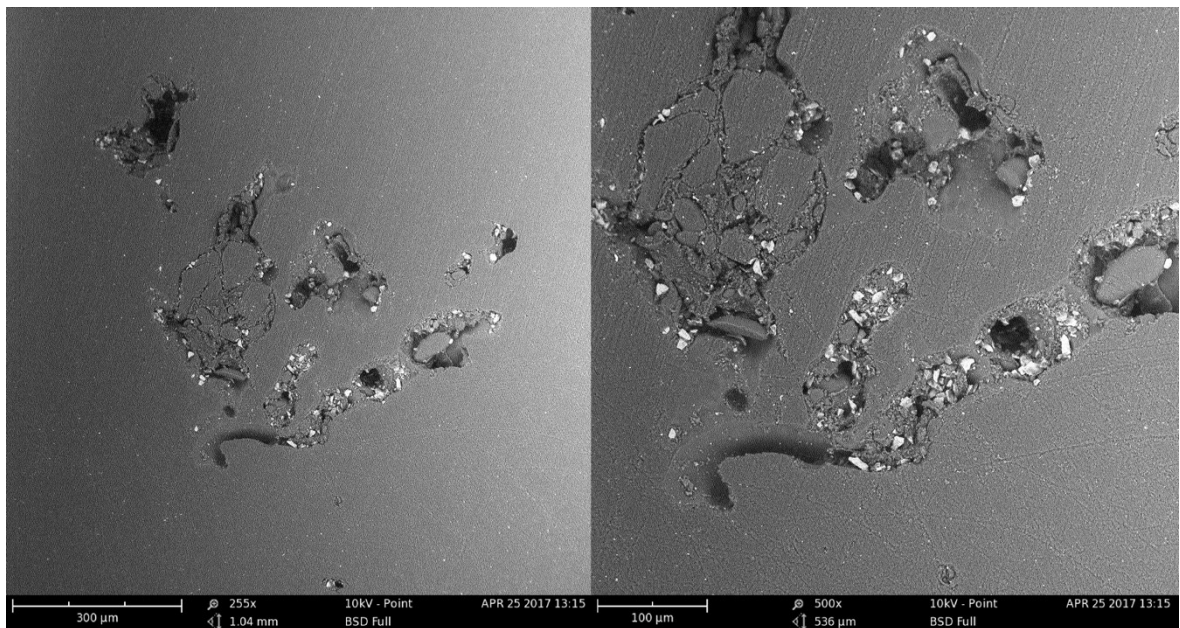


Obr. 23. Srovnání výsledků rázové houževnatosti čisté UP-R a modifikované UP-R pomocí pevných kaučuků



*Obr. 24. Detail vytvrzené čisté pryskyřice a vytvrzené modifikované pryskyřice pomocí SBR (zleva)*

V kapitole 3.1.1.1 byly ukázány snímky ze SEM modifikované UP-R s optimální distribucí kaučukových částic. Vlevo na *Obr. 25* lze vidět shluk kaučuku, vpravo jeho detail.



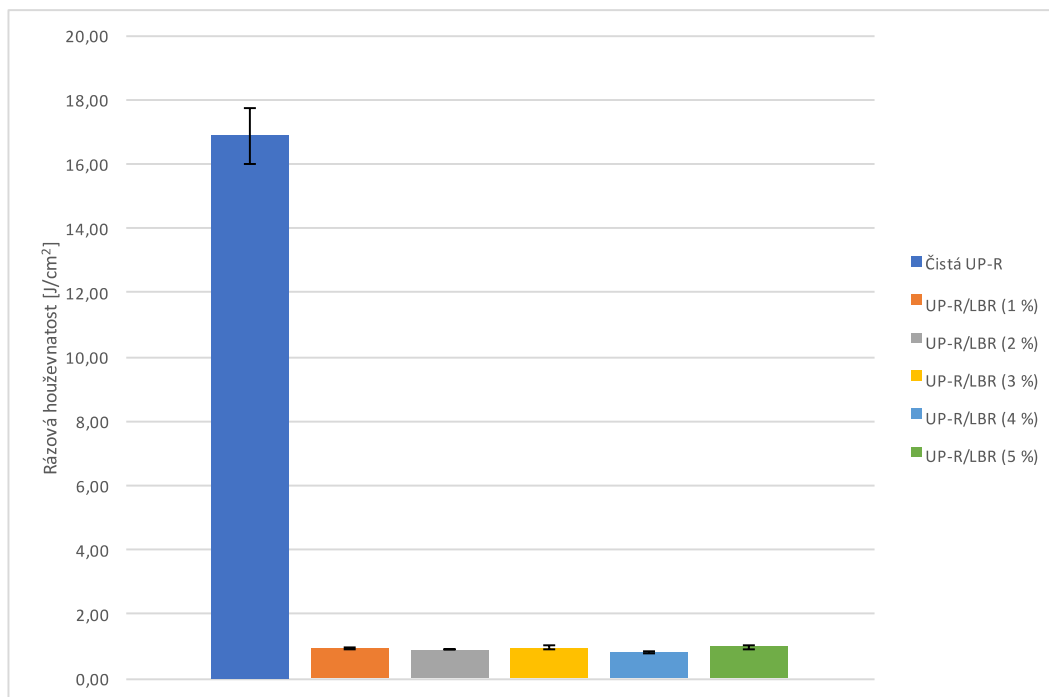
*Obr. 25. Snímky ze SEM vytvrzené modifikované UP-R s HNBR (2 hm. %)*

### 8.3 Houževnatost modifikované UP-R kapalnými kaučuky

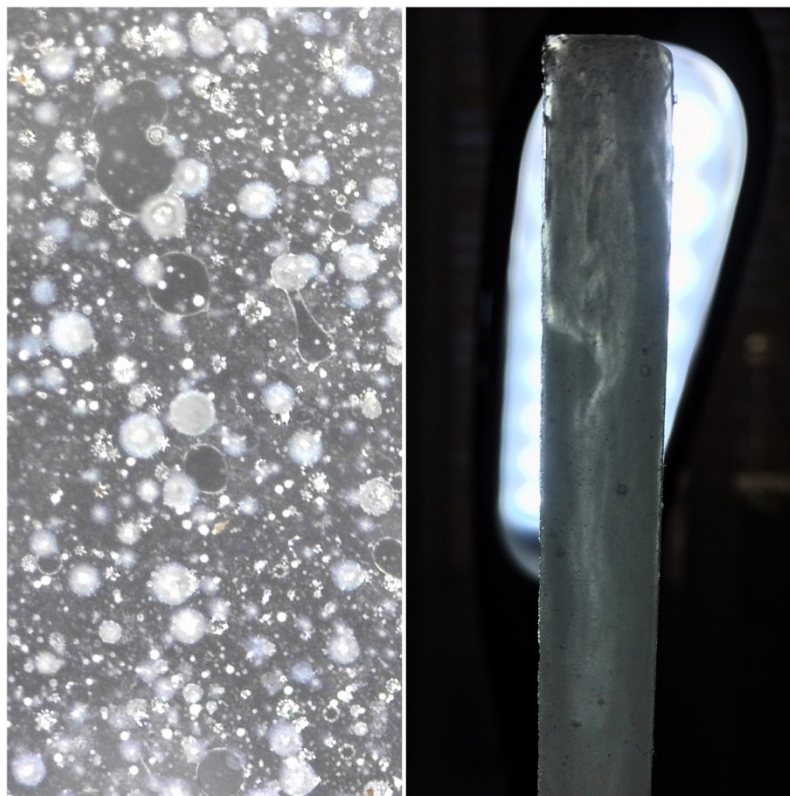
Zvýšení houževnatosti UP-R pomocí kapalných kaučuků nebylo taktéž docíleno. Vzorky po vytvrzení měly mléčně zakalený vzhled, což znamená, že kaučuk byl rozdispergován v malých částicích v pryskyřici. Malé částice kaučuku lze vidět na *Obr. 27* vlevo – vytvrzená pryskyřice mezi skleněnými deskami pod mikroskopem. I když šla pod mikroskopem vidět vhodná distribuce kaučukovitých částic, u zkušebních vzorků došlo k částečné fázové separaci - *Obr. 27* vpravo. Nejspíše to bylo způsobené tím, že nejprve začal gelovatět samotný kaučuk a poté až pryskyřice. Je potřeba, aby nejprve došlo ke zgelování pryskyřice (růstu viskozity), poté by mělo docházet k fázové separaci kaučukovitých částic a v konečné fázi by mělo dojít k dotvrzení pryskyřice [17].

*Tab. 17. Naměřené výsledky rázové houževnatosti modifikované UP-R kapalnými kaučuky*

	Rázová houževnatost [J/cm <sup>2</sup> ]
Čistá UP-R	16,87 ± 0,89
UP-R/LBR (1 %)	0,91 ± 0,04
UP-R/LBR (2 %)	0,89 ± 0,02
UP-R/LBR (3 %)	0,95 ± 0,04
UP-R/LBR (4 %)	0,80 ± 0,01
UP-R/LBR (5 %)	0,97 ± 0,06



Obr. 26. Srovnání výsledků rázové houževnatosti čisté UP-R a modifikované UP-R pomocí kapalných kaučuků



Obr. 27. Modifikovaná UP-R pomocí LBR

## ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce byla modifikace nenasyčených polyesterových pryskyřic kaučuky a sledování vlivu kaučukového modifikátoru na rázovou houževnatost.

Dle vypracované literární rešerše byly zvoleny kaučuky, které přibližně odpovídaly požadavkům pro vytvoření dvoufázové struktury v pryskyřici. Byly vytvořeny homogenní směsi nenasyčené polyesterové pryskyřice s různými hmotnostními koncentracemi kaučuků, které bylo možné rozpustit ve vhodném rozpouštědle. Zde nastávaly problémy, například u vyšších koncentrací hydrogenovaného nitril-butadienového kaučuku docházelo k fázové separaci kaučuku ještě před vytvrzením pryskyřice. V případě úspěšného vytvoření homogenní směsi pryskyřice s kaučukem byla směs vytvrzena v podobě zkušebních vzorků pro rázovou houževnatost. Pro každou směs bylo vytvrzeno deset zkušebních těles a byla změřena rázová houževnatost metodou Charpy.

U všech vzorků byl zaznamenán výrazný pokles houževnatosti oproti čisté pryskyřici, což bylo způsobeno nehomogenním rozložením kaučukových částic ve vytvrzené pryskyřici. Ačkoli po rozpuštění kaučuku ve styrenu tvořila směs jednu fázi a jevila se jako homogenní, při vytvrzování docházelo k vyloučení nehomogenně rozložených shluků kaučuku, které působili při namáhání jako koncentrátoři napětí a docházelo ke zhoršení sledované vlastnosti. Při pozorování vytvrzování mezi dvěma sklíčky bylo patrné, že nejprve dochází k síťování kaučuku a teprve po nějaké době dochází k síťování pryskyřice. Pro získání homogenní dvoufázové struktury dostatečně malých částic kaučuku rozptýlených v pryskyřici by bylo vhodné opačné pořadí. Nejdříve musí dojít k síťování pryskyřice a teprve až po dosažení určitého stupně konverze může začít síťování kaučuku. Kapalný butadienový kaučuk se jevil jako nejvíce vhodný modifikátor, protože vytvrzené vzorky měly mléčně zakalený vzhled. Mléčný zákal ve vzorcích znamená, že při vytvrzování došlo k tzv. cloud point, což je žádoucí efekt. Z důvodu rozsahu bakalářské práce nebylo možné hledat další možnosti začlenění kapalného kaučuku do pryskyřice.

Ve směsi pryskyřice s kaučukem byl vyšší obsah styrenu, protože v něm byly kaučuky rozpouštěny a následně přidávány. Bylo potřeba zjistit, jak styren v pryskyřici ovlivňuje rázovou houževnatost. Pomocí stanovení těkavých látek byl vypočítán skutečný obsah styrenu, který se příliš nelišil od hodnoty udávané výrobcem. Byly vytvořeny směsi s rostoucím obsahem styrenu, směs byla vytvrzena a byla změřena rázová houževnatost. Zde došlo k výraznému zvýšení houževnatosti. Čistá pryskyřice dodávaná výrobcem obsa-

hovala 35 % styrenu a naměřená rázová houževnatost byla  $0,96 \pm 0,04 \text{ J/cm}^2$ . Pryskyřice s obsahem 50 % styrenu dosahovala rázové houževnatosti  $16,17 \pm 0,84 \text{ J/cm}^2$ . Jelikož byla měřena pouze rázová houževnatost, nedokážu říct, zda se s vyšším obsahem styrenu nesnížila jiná mechanická vlastnost.

Závěrem práce bych chtěl říct, že se nepodařilo u vybraných kaučuků začlenit kaučuk do nenasyčené polyesterové pryskyřice obdobným postupem, který je uváděn v literatuře. Z vybraných kaučuků se nejvíce přiblížil kapalný butadienový kaučuk – LBR 302 CE 1901–04, ale zvýšení houževnatosti dosaženo nebylo. Je zde mnoho možností, které mohou ovlivňovat vhodnou distribuci kaučuku v pryskyřici. Jedna z možností je najít kaučuk, který bude mít podobný parametr rozpustnosti jako nenasyčená polyesterová pryskyřice. Další možností je použití kaučuku s karboxylovou skupinou, popřípadě s jinou funkční skupinou nebo použití kompatibilizátoru.



**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Brno: VUT, 2003. 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [2] KOŘÍNEK, Zdeněk. *Definice a historie kompozitů*, In – *Kompozity*. 2005. [cit. 2016-11-20]. Dostupné z <http://mujweb.cz/zkorinek/historie.pdf>
- [3] EHRENSTEIN, Gottfried W. 2009. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 351 s. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [4] VNOUČEK, Milan. *Kompozitní materiály*. 2008 [cit. 2016-11-11] Dostupné z: [http://www.ateam.zcu.cz/download/kompozity09\\_10.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/download/kompozity09_10.pdf)
- [5] PONÍŽIL, Petr. *Nanokompozity na bázi polymer/jíl*. Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2013. [cit. 2016-11-20]. Dostupné z: <http://ufmi.ft.utb.cz/texty/nano/nano6.pdf>
- [6] LAŠ, Vladislav. *Mechanika kompozitních materiálů*. Západočeská univerzita v Plzni, 2006. [cit. 2016-11-10]. Dostupné z: <http://slideplayer.cz/slide/3099070/>
- [7] BAUMRUK, Martin. *Kompozitové materiály v leteckém průmyslu v ČR*. In: *Kompozity.info*. FS ČVUT, 2006 [cit. 2017-02-04]. Dostupné z: [http://www.kompozity.info/clanky/compdb/kompozitove\\_mat\\_v\\_let\\_prumyslu\\_CR.pdf](http://www.kompozity.info/clanky/compdb/kompozitove_mat_v_let_prumyslu_CR.pdf)
- [8] DAĐOUREK, Karel. *Kompozitní materiály*. Technická univerzita v Liberci, 2010. [cit. 2016-11-10]. Dostupné z: [http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady\\_kmt\\_bakalari/ZMI/06kompozityzmi.pdf](http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_bakalari/ZMI/06kompozityzmi.pdf)
- [9] HANÁK, Jiří. *Návrh laminátových řídítek pro horská kola*. Brno, 2016 [cit. 2016-12-30]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=126767](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=126767). Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství.
- [10] PANDA, Shivkumari, Priyabrata MOHANTY, Dibakar BEHERA a Tapan KUMAR BASTIA. ESOA modified unsaturated polyester hybrid networks: A new perspective. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016, 133(48), - [cit. 2017-02-07]. DOI: 10.1002/app.44345. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.44345>

- [11] IBTIHAL, Al-Namie, Ahmed ALADIN IBRAHIM a Manal FLEYAH HASSAN. *Study the Mechanical Properties of Epoxy Resin Reinforced With silica (quartz) and Alumina Particles*. 3. 2011, 2011(11) [cit. 2017-02-15]. ISSN 20761819. Dostupné z: <http://www.iasj.net/iasj?func=fulltext&aId=52314>
- [12] MACHEK, Václav a Jaromír Sodomka. *Nauka o materiálu: Polymery a kompozity s polymerní matricí*. Vyd. 1. Praha: Nakladatelství ČVUT, 2008. 86 s. ISBN 978-80-01-03927-4
- [13] Thermoset and Thermoplastic Composites .. What's the Difference? *Instron* [online]. Massachusetts, 2014 [cit. 2017-03-07]. Dostupné z: <http://www.instron.us/en-us/our-company/press-room/blog/2014/april/thermoset-and-thermoplastic-composites-what-is-the-difference>
- [14] DAĐOUREK, Karel. *Kompozitní materiály: Druhy vláken*. Technická univerzita v Liberci, 2008. [cit. 2016-11-10]. Dostupné z: [http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady\\_kmt\\_magistri/KM/Kompozity%20Dad/05vlakna.pdf](http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KM/Kompozity%20Dad/05vlakna.pdf)
- [15] Chemistry, Properties and Applications of Thermoset Resins. RATNA, Debdatta. *Handbook of thermoset resins*. Shawbury, Shrewsbury, U.K: ISmithers, 2009, s. 61-153 [cit. 2017-02-03]. ISBN 9781615836499.
- [16] Unsaturated Polyesters and Vinyl Esters. KANDELBAUER, Andreas, Gianluca TONDI a Sidney H. GOODMAN. *Handbook of thermoset plastics*. Third edition /. Elsevier, 2014, s. 111-172 [cit. 2017-02-07]. ISBN 9781455731077.
- [17] Toughened Thermoset Resins. RATNA, Debdatta. *Handbook of thermoset resins*. Shawbury, Shrewsbury, U.K: ISmithers, 2009, s. 187-234 [cit. 2016-12-03]. ISBN 9781615836499.
- [18] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0617-6.
- [19] NAVRÁTILOVÁ, J. *Makromolekulární chemie II. (přednáška)*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, 2016
- [20] HUANG, Yan-Jyi, Jia-Horng WU, Jiing-Guan LIANG, Mann-Wen HSU a Jiun-Kwei MA. Toughening of unsaturated polyester resins with core-shell rubbers. In: *Journal of Applied Polymer Science*. 2008, 107(2), s. 939-950 [cit. 2017-02-20].

- DOI: 10.1002/app.25159. ISSN 00218995. Dostupné z:  
<http://doi.wiley.com/10.1002/app.25159>
- [21] CHERIAN, A. B. a Eby Thomas THACHIL. Blends of Unsaturated Polyester Resin with Functional Elastomers. *Journal of Elastomers and Plastics*. 35(4), 367-380 [cit. 2017-02-06]. DOI: 10.1177/009524403038017. ISSN 00000000. Dostupné z:  
<http://jep.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/009524403038017>
- [22] CROSBIE, G. A. a M. G. PHILLIPS. Toughening of polyester resins by rubber modification. *Journal of Materials Science*. 1985, 20(2), 563-577 [cit. 2017-05-14]. DOI: 10.1007/BF01026527. ISSN 00222461. Dostupné z:  
<http://link.springer.com/10.1007/BF01026527>
- [23] ALBDIRY, M.T. a B.F. YOUSIF. Role of silanized halloysite nanotubes on structural, mechanical properties and fracture toughness of thermoset nanocomposites. *Materials*. 2014, 57, 279-288 [cit. 2017-02-06]. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.12.017. ISSN 02613069. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306913011503>
- [24] Grafen, grafenoxid a jejich analoga. *ÚaCh* [online]. 2012 [cit. 2017-02-10]. Dostupné z: <https://www.iic.cas.cz/cz/grafen>
- [25] HE, Siyao, Nicholas D. PETKOVICH, Kunwei LIU, Yuqiang QIAN, Christopher W. MACOSKO a Andreas STEIN. Unsaturated polyester resin toughening with very low loadings of GO derivatives. *Polymer*. 2017, 110, 149-157 [cit. 2017-02-09]. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.12.057. ISSN 00323861. Dostupné z:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386116311491>
- [26] Biocomposite. *Wikipedia* [online]. [cit. 2017-02-03]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Biocomposite#Green\\_Composites](https://en.wikipedia.org/wiki/Biocomposite#Green_Composites)
- [27] *Kuraray Elastomers: Kuraray Liquid Rubber* [online]. 2016 [cit. 2017-05-14]. Dostupné z:  
[http://www.elastomer.kuraray.com/fileadmin/user\\_upload/ELASTOMERE/DOWNLOADS/Kuraray\\_Liquid\\_Rubber.pdf](http://www.elastomer.kuraray.com/fileadmin/user_upload/ELASTOMERE/DOWNLOADS/Kuraray_Liquid_Rubber.pdf)
- [28] 2-BUTANONE PEROXIDE. *PubChem*. [cit. 2017-05-02]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3672772#section=Physical-Description>
- [29] Tert-Butyl peroxybenzoate. *PubChem*. [cit. 2017-05-02]. Dostupné z: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/tert-Butyl\\_peroxybenzoate#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/tert-Butyl_peroxybenzoate#section=Top)

- [30] Kompozitní materiály [online]. České Budějovice: Katedra aplikované fyziky a techniky [cit. 2016-03-13]. Dostupné z: <https://www.pf.jcu.cz/structure/departments/kaft/wpcontent/uploads/Kompozitn%C3%AD-materi%C3%A1ly.pdf>
- [31] ČSN EN ISO 179-1. *Plasty – Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy – Část 1: Neinstrumentovaná rázová zkouška*. 2001. Praha: Český normalizační institut.
- [32] Scanning Electron Microscopy (SEM). *Science Education Resource Center at Carlton College*. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html)
- [33] Elektronová mikroskopie pro biology. *Elektronová mikroskopie pro biology*. [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://triton.paru.cas.cz/old-lem/book/Podkap/7.1.html>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

PE	Polyethylene
HDPE	High density polyethylene
LDPE	Low density polyethylene
PP	Polypropylene
PAN	Polyacrylonitrile
UP-R	Unsaturated polyester resin
EP-R	Epoxy resin
PF-R	Phenol formaldehyd resin
MEKP	Methyl ethyl keton peroxid
BPO	Benzoylperoxid
TBO	t-butyl peroxid
PU	Polyurethane
PMMA	Poly(methyl methacrylate)
PVAC	Polyvinyl acetate
ENR	Epoxidized natural rubber
HTNR	Hydroxy terminated natural rubber
HTPB	Hydroxy terminated polybutadien
NBR	Nitrile butadiene rubber
ESOA	Epoxidized soybean oil acrylate
TMI	3-isopropenyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzylisocyanate
DDA	Dodecylamine
EGDMA	Ethylen glycol dimethacrylate
GMA	Glycidyl methacrylate
MMA	Methylmethacrylate

HET Chlorendic acid

FTIR Fourier transform infrared (spectroscopy)

SEM Scanning electron microscope

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Klasifikace kompozitních materiálů [6] .....</i>	13
<i>Obr. 2. Synergický účinek v kompozitu [8] .....</i>	14
<i>Obr. 3. Druhy výztuže a) částicové b) vláknové [1] .....</i>	16
<i>Obr. 4. Porovnání tahových diagramů křehké matrice a kompozitu složeného ze stejné matrice a vlákna [4] .....</i>	17
<i>Obr. 5. Reakční schéma syntézy nenasycené polyesterové pryskyřice [15] .....</i>	20
<i>Obr. 6. Schéma vytvrzování nenasycené polyesterové pryskyřice [15] .....</i>	22
<i>Obr. 7. Polyadiční reakce mezi epoxidovou pryskyřicí a diaminem (tvrdidlem) [3] .....</i>	23
<i>Obr. 8. Závislost epoxidového čísla na střední molární hmotnosti polymeru [1] .....</i>	24
<i>Obr. 9. Rozdíl šíření trhlin mezi křehkým materiálem a materiálem se začleněnými elastomery [19] .....</i>	26
<i>Obr. 10. Popis reakce vyvolávající fázovou separaci při modifikaci reaktoplastické pryskyřice pomocí kaučukovité složky [17] .....</i>	27
<i>Obr. 11. Snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) modifikované polyesterové pryskyřice pomocí kapalného nitril-butadienového kaučuku (4 pph) [22] .....</i>	29
<i>Obr. 12. Schéma krystalické struktury HNT [23] .....</i>	31
<i>Obr. 13. Pevnost v tahu (a), Youngův modul pružnosti (b), pevnost v ohybu (c) a modul pevnosti v ohybu (d) pro směs UP-R/HNT a UP-R/s-HNT [23] .....</i>	31
<i>Obr. 14. <math>K_{IC}</math> (a) a <math>G_{IC}</math> (b) modifikované UP-R pomocí derivátů GO [25] .....</i>	33
<i>Obr. 15. Chemické interakce mezi UPR a ESOA [10] .....</i>	34
<i>Obr. 16. Na obrázku HNBR, nanopren a SBR (zleva). Obrázky v druhé řadě odpovídají kaučukům po drcení. ....</i>	42
<i>Obr. 17. Rozpuštěné kaučuky (zleva – HNBR, SBR, nanopren) ve styrenu .....</i>	43
<i>Obr. 18. Vlevo detail směsi pryskyřice s HNBR (2 hm. %), vpravo detail separovaného HNBR při 5 hm. % .....</i>	44
<i>Obr. 19. Kovová forma pro zkušební tělesa .....</i>	45
<i>Obr. 20. Přístroj pro měření rázové a vrubové houževnatosti .....</i>	47
<i>Obr. 21. Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu [33] .....</i>	49
<i>Obr. 22. Srovnání rázové houževnatosti UP-R s různým obsahem styrenu .....</i>	50
<i>Obr. 23. Srovnání výsledků rázové houževnatosti čisté UP-R a modifikované UP-R pomocí pevných kaučuků .....</i>	51

---

<i>Obr. 24. Detail vytvrzené čisté pryskyřice a vytvrzené modifikované pryskyřice pomocí SBR (zleva) .....</i>	<i>52</i>
<i>Obr. 25. Snímky ze SEM vytvrzené modifikované UP-R s HNBR (2 hm. %).....</i>	<i>52</i>
<i>Obr. 26. Srovnání výsledků rázové houževnatosti čisté UP-R a modifikované UP-R pomocí kapalných kaučuků .....</i>	<i>54</i>
<i>Obr. 27. Modifikovaná UP-R pomocí LBR.....</i>	<i>54</i>



**SEZNAM TABULEK**

<i>Tab. 1. Vlastnosti vybraných kompozitních matric [1][10][11] .....</i>	14
<i>Tab. 2. Vlastnosti uhlíkových vláken při normální teplotě [12] .....</i>	18
<i>Tab. 3. Složení a vlastnosti speciálních pryskyřic [15] .....</i>	21
<i>Tab. 4. Výsledné vlastnosti pryskyřice při použití různých reaktantů [16] .....</i>	22
<i>Tab. 5. Vybrané rozdíly mezi novolaky a rezoly [15][18] .....</i>	25
<i>Tab. 6. Mechanické vlastnosti směsí UP-R s funkčními elastomery [21] .....</i>	30
<i>Tab. 7. Lomová houževnatost směsi UPR/HNT v různých koncentracích [23] .....</i>	32
<i>Tab. 8. Frakční pnutí, houževnatost a rázová houževnatost čisté UPR a směsi UPR/ESOA v různých hmotnostních poměrech [10] .....</i>	34
<i>Tab. 9. Mechanické vlastnosti modifikované UP-R pomocí CSR [20] .....</i>	35
<i>Tab. 10. Vybrané vlastnosti tekutých pryskyřic .....</i>	38
<i>Tab. 11. Vybrané vlastnosti modifikátorů .....</i>	40
<i>Tab. 12. Vybrané vlastnosti MEKP [28] .....</i>	41
<i>Tab. 13. Vybrané vlastnosti TBPB [29] .....</i>	41
<i>Tab. 14. Složení směsí .....</i>	44
<i>Tab. 15. Naměřené hodnoty rázové houževnatosti UP-R s různým obsahem styrenu .....</i>	50
<i>Tab. 16. Naměřené výsledky rázové houževnatosti modifikované UP-R pevnými kaučuky .....</i>	51
<i>Tab. 17. Naměřené výsledky rázové houževnatosti modifikované UP-R kapalnými kaučuky .....</i>	53

## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Technický datový list – E-96

Příloha P II: Technický datový list – Polylite 31660–30

Příloha P III: Technický datový LIST – Therban LT 2007

Příloha P IV: Technický datový LIST – SBR 1500

Příloha P V: Technický datový LIST – Nanoprene B MH75OH UP

# PŘÍLOHA P I: TECHNICKÝ DATOVÝ LIST – E-96



## TECHNICAL DATA SHEET E-96

### Product Description and Properties

E-96 is an maleic based SMC/BMC type unsaturated polyester resin which has high reactivity and high viscosity.

Due to its high wetting property, E-96 can be used with high amounts of fillers. It is recommended to use E-96 with Low Profile Additives. It has very high mechanical properties and high heat resistance. When properly used with Erco LPA, Class A surfaces are obtained.

E-96 can be used in a lot of business sectors with Sheet Moulding Compound applications where fiber glass is present. It is commonly used in production of interior and exterior automotive parts and other industries where high mechanical values and Class A are desired.

This product is non-thixotropic and non-accelerated.

### Application

SMC/BMC	Suitable
---------	----------

### Chemical Properties

Acid	Maleic
Accelerator	No
Reactivity	High
Glycol	Standard
Modification	No

### Liquid Resin Properties

Test	Method	Value
Color	ISO 2211	- 1 Gardner
Acid Value	ISO 2114	±%20 20 mg KOH/gr
Viscosity	ISO 2555	±%20 3550 cps
Thixotropy		
Gel Time	ISO 2535	±%20 5'30"
Peak Exotherm		±%5 220 °C
Solids Content		±%3 69%
Flash Point	Abel-Pernsky	- 33 °C
Stability, no init.	dark, 20 °C	- 3 months

- Measured with Brookfield spindle 3, 50 rpm at 20 °C.
- Measured with 0,2 % ml Cobalt Octoate (6 %), 2 % ml MEK-P (50 %) at 20 °C.

### Storage Guidelines

The product should be stored in a dark and dry place at temperatures between 5°C and 20°C. Shelf life is reduced at higher temperatures. The shelf life of styrene containing unsaturated polyesters will be significantly reduced when exposed to light. Store in dark and in 100% light tight containers only. Keep away from ignition sources: flames, pilot lights, electrical sparks and sparking tools. No smoking. Store separately from oxidising materials, peroxides and metal salts.

### Material Safety

A material safety data sheet for the product is available.

### Test Methods

Test methods for this product are available upon request.

# PŘÍLOHA P II: TECHNICKÝ DATOVÝ LIST – POLYLITE 31660-30

**REICHOLD**

[ PRODUCT BULLETIN ]

March 2008

## **POLYLITE® 31660-30** Resin for SMC and BMC

### DESCRIPTION

POLYLITE® 31660-30 is a highly reactive orthophthalic polyester resin with medium viscosity. The resin is specially designed for SMC/BMC.

### APPLICATION

POLYLITE® 31660-30 is specially designed for Low Profile and Low Shrinks SMC/BMC applications. Formulation based on POLYLITE® 31660-30 can be used in a wide range of applications, giving high surface quality, low separation and improved Pigmentability.

### FEATURES

- High reactivity
- Medium viscosity
- Thickenable with Magesiumoxyde
- Good compatibility with Low Profile and Low Shrink additives
- Manufactured using statistical process and quality controls

### BENEFITS

- Good Heat Distortion Temperature
- Possible for high filler loading
- Good thickening consistency
- Excellent surface properties
- Consistent performance, batch to batch

The information herein is general information designed to assist customers in determining whether our products are suitable for their applications. Our products are intended for sale to industrial and commercial customers. We require customers to inspect and test our products before use and to satisfy themselves as to contents and suitability for their specific applications. We warrant that our products will meet our written specifications. **Nothing herein shall constitute any other warranty express or implied, including any warranty of merchantability or fitness for a particular purpose,** nor is any protection from any law or patent to be inferred. All patent rights are reserved. The exclusive remedy for all proven claims is limited to replacement of our materials and in no event shall we be liable for special, incidental or consequential damages.

919-990-7500 • 800-448-3482 • P.O. Box 13582, Research Triangle Park, NC 27709 USA • 2400 Ellis Road, Durham, NC 27703 USA • [www.reichhold.com](http://www.reichhold.com)

Reichhold S.A.S, Parc d'Affaires Silic, 105 Rue des Campanules, 77185 Lognes, Tel. +33 (0)16411 5560, Fax +33 (0)16411 5570

# PŘÍLOHA P III: TECHNICKÝ DATOVÝ LIST – THERBAN LT 2007

Product Specification



## THERBAN<sup>®</sup> LT 2007

### Product Description

A fully hydrogenated hydrocarbon acrylonitrile ter-polymer (less than 1% residual doublebonds) with low mould fouling properties, designed for applications requiring good flexibility at low temperature, superior resistance to heat, ozone and good resistance to non - polar hydrocarbon fluids.

### Supply Form

Bales

### Raw Material Properties

Property	Nominal Value	Unit	Test Method
Mooney Viscosity UML (1+4) 100°C	74 ± 10	MU	ISO 289/ASTM D 1646
Acrylonitrile content	21 ± 1.5	wt %	ISO24698-1
Residual double bonds	≤ 0.9	%	IR Spectroscopy
Volatile matter	≤ 0.5	wt %	ISO 248/ASTM D 5668

### Other Product Features

Property	Typical Value
Specific gravity	0.96
Total Ash	≤ 0.5 wt %
Stabilizer	Non-staining
Solubility	Soluble in MEK, acetone
Color	Light brown

## PŘÍLOHA P IV: TECHNICKÝ DATOVÝ LIST – SBR 1500

# SBR 1500

**Astlett Rubber**

Natural and Synthetic Rubber, Since 1885

Inc.

### Cold Polymerized Emulsion Styrene Butadiene Rubber (SBR)

#### Description

SBR 1500 is a cold polymerized, 23.5% styrene staining type SBR made with a mixed acid emulsifier, staining stabilizer and salt acid coagulation.

SBR 1500 exhibits appreciably higher physical properties than can be obtained with most hot rubbers. It has more tack due to the rosin acid emulsifying system employed during polymerization. This characteristic provides easier processing properties and better cohesion between a rubber to rubber interface.

Due to the staining stabilizer, it can be used only in applications where color is of secondary importance.

#### End Use

End uses include production of tires, molded and extruded mechanical goods.

#### Features

- Light tan to brown color
- High processability compared to natural rubber
- Easy vulcanization and stable scorch properties
- Exhibits better abrasion, higher tensile strength and higher modulus than corresponding hot rubbers

#### Packing

- 35 kg bales
- 30 bales per crate (1.05 MT)

#### Origin

Producer: LG Chemical  
Country: South Korea

#### Raw Polymer: Chemical Analysis

Property	Unit	Typical	Specification
Bound Styrene	%	23.5	23.5 target
Volatile Matter	%	0.5	0.5 max
Ash	%	0.2	1.5 max
Organic Acid	%	6.1	-
Specific Gravity		0.94	-
Mooney Viscosity*	ML <sub>1</sub>	52	-

\* ML 1+4 (100°C)

#### Test Compound Properties

Property	Unit	Typical	Test Method
Tensile	kg/cm <sup>2</sup>	290	ASTM D412*
Elongation	%	520	ASTM D412*
300% Modulus	kg/cm <sup>2</sup>	160	ASTM D412*
ts1	min	4.0	ASTM D2084**
t'90	min	17.0	ASTM D2084**

\* Cure: 35 minutes at 145°C

\*\* 160°C, 1" Arc

Astlett Rubber Inc.  
Suite 205, 277 Lakeshore Road East  
Oakville, ON  
L6J 1H9  
Telephone: (905) 842-2700  
Fax: (905) 842-2701  
Website: www.astlettrubber.com

# PŘÍLOHA P V: TECHNICKÝ DATOVÝ LIST – NANOPRENE B MH75OH UP

Product Specification



## NANOPRENE B M75OH VP

### Product Description Supply Form

Nanoscaled precrosslinked terpolymer  
Bales

### Raw Material Properties

Property	Nominal Value	Unit	Test Method
Glass Transition Temperature (Tg)	-75 ± 5	°C	DSC
Hydroxyl Content	30 ± 7	mg KOH/g	DIN 53240
Volatile Matter	5 ± 5	wt %	ISO 248

### Other Product Features

Property	Typical Value	
Specific gravity	0.94	g/cm <sup>3</sup>