

Zvýšení houževnatosti reaktoplastické matrice kompozitů

Bc. Magda Knotková

Diplomová práce
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Magda Knotková**
Osobní číslo: **T14471**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Zvýšení houževnatosti reaktoplastické matrice kompozitů**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma.
2. Zamíchejte směsi polymerní matrice s vybranými modifikátory houževnatosti.
3. Z namíchaných směsí připravte zkušební vzorky a naměřte požadované vlastnosti.
4. Diskutujte naměřené výsledky a zformulujte závěry.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- 1) Jančář, J.: Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů. VUT Brno, 2003, ISBN 80-214-2443-5.
- 2) Ehrenstein, G. W., Polymerní kompozitní materiály. Scientia 2009, ISBN 978-80-86960-29-6.
- 3) Příslušné normy týkající se měřených vlastností
- 4) R. A. Pearson, Hung-Jue Sue, A. F. Yee: Toughening of Plastics. American Chemical Society, 2000, ISBN 0841236577.
- 5) C. Keith Riew, Anthony J. Kinloch: Toughened Plastics II: Novel Approaches in Science and Engineering. American Chemical Society, 1996, ISBN 0841231516.
- 6) Odborné články a publikace dostupné v databázích knihovny UTB

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Simona Mrkvičková, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů


Datum zadání diplomové práce:

15. ledna 2016

Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2016

Ve Zlíně dne 1. března 2016



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



Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: MAGDA KNOTKOVÁ

Obor: IP

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji 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 15.3.2016

Knotková

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

(1) Vysoká škola nevydávalečně 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 nahlédnutí veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

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

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

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

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

(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 přihledne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá možností zvýšení houževnatosti pomocí modifikace polymerní matrice kaučuky, jako je hydrogenovaný nitril kaučuk, butadien-akrylonitrilový kaučuk a nanoprenový kaučuk. Houževnatost byla testována pomocí rázové houževnatosti metodou Charpy. Pomocí dynamické mechanické analýzy byl vyhodnocen elastický a viskozitní modul spolu s $\tan \delta$. Byla provedena mikroskopie atomárních sil.

Klíčová slova: reaktoplasty, nenasycené polyesterové pryskyřice, kompozity, HNBR, NBR, NANOPRENE B kaučuk, houževnatost, BMC

ABSTRACT

Master thesis deals with the possibility of increasing the toughness by modifying the polymer matrix by rubbers such as hydrogenated nitrile rubber, acrylonitrile-butadiene rubber and nanoprene rubber. The toughness was tested by Charpy. Using dynamic mechanical analysis was evaluated elastic and viscosity modulus along with $\tan \delta$. Atomic force microscopy was performed.

Keywords: thermosets, unsaturated polyester resins, composites, HNBR, NBR, NANOPRENE B rubber, toughness, BMC

Ráda bych touto cestou poděkovala vedoucí mé práce Ing. Simoně Mrkvičkové, Ph.D. za cenné rady, odborné vedení a vynaložený čas při vzniku této práce. Dále bych chtěla poděkovat doc. Ing. Jiřímu Maláčovi, CSc. za poskytnuté rady a Ing. Jiřímu Kalousovi za pomoc při měření dynamické mechanické analýzy a poskytnuté rady. Ráda bych také poděkovala mé rodině za podporu, kterou mi poskytovali během studia.

V neposlední řadě bych ráda poděkovala firmě Wallmo cz s.r.o. za dodané materiály pro přípravu vzorků.

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

OBSAH

ÚVOD.....	10
I TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY	12
1.1 SLOŽENÍ KOMPOZITNÍHO MATERIÁLU	12
1.2 KLASIFIKACE KOMPOZITŮ	12
1.3 ZPRACOVÁNÍ KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ.....	14
1.3.1 Kontaktní lisování	14
1.3.2 Lisování pod tlakem	15
1.3.3 Resin Transfer Moulding	16
1.3.4 Reaction Injection Moulding.....	17
1.3.5 Pultruze	18
1.3.6 Navíjení	19
1.3.7 Lisování prepregů.....	19
1.3.7.1 Prepreg	19
1.3.7.2 Lisování prepregů	20
2 NENASYCENÉ POLYESTEROVÉ PRYSKYŘICE	22
2.1 VLASTNOSTI NENASYCENÝCH POLYESTEROVÝCH PRYSKYŘIC.....	22
2.2 VÝROBA NENASYCENÝCH POLYESTEROVÝCH PRYSKYŘIC.....	24
2.3 VYTVRZOVÁNÍ NENASYCENÝCH POLYESTEROVÝCH PRYSKYŘIC	26
2.4 POUŽITÍ NENASYCENÝCH POLYESTEROVÝCH PRYSKYŘIC	28
2.5 VÝZTUŽNÉ MATERIÁLY	29
2.5.1 Skleněná vlákna	29
2.5.2 Přírodní vlákna	30
2.5.3 Wollastonit	31
3 BULK MOULDING COMPOUND.....	32
3.1 STRUKTURA A SLOŽENÍ SMĚSI	32
3.1.1 Polyesterová matrice	33
3.1.2 CaCO ₃ – plnivo	34
3.1.3 Skelná vlákna – výztuž.....	34
3.1.4 Low-Profile additive	35
3.1.5 Separátor – release agent.....	35
3.1.6 Zahušťovací složka	35
3.2 VÝROBA BMC	36
3.3 ZPRACOVÁNÍ BMC	37
3.4 VYUŽITÍ BMC.....	37
4 HOUŽEVNATOST	38
4.1 MĚŘENÍ HOUŽEVNATOSTI.....	38
4.2 HOUŽEVNATOST TERMOSETŮ	39
5 METODY HODNOCENÍ KOMPOZITŮ.....	40

5.1	DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA	40
5.2	RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST	41
5.3	MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL.....	41
II PRAKTICKÁ ČÁST		43
6	MATERIÁL A EXPERIMENTÁLNÍ TECHNIKA	44
6.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	44
6.1.1	Polyesterová pryskyřice E-96, E-90.....	44
6.1.2	Kaučuky	44
6.1.2.1	Nanoprenový kaučuk – NANOPRENE B M75OH UP.....	44
6.1.2.2	Hydrogenovaný nitril kaučuk – HNBR THERBAN LT 2007	44
6.1.2.3	Butadien-akrylonitrilový kaučuk – NBR KRYNAC 4975 F.....	45
6.1.3	Další přísady.....	46
6.2	PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ	46
6.2.1	Rozpouštění kaučuků	46
6.2.2	Míchání směsi pryskyřice bez plniv a výztuže	47
6.2.2.1	Postup míchání.....	48
6.2.3	Míchání směsi lisovacích hmot.....	49
6.2.3.1	Postup přípravy směsí	49
6.2.3.2	Složení směsí	52
6.2.4	Lisování BMC směsí.....	53
6.2.5	Dotvrzování.....	54
6.2.6	Příprava zkušebních vzorků	54
6.3	POUŽITÁ MĚŘÍCÍ TECHNIKA	55
6.3.1	Dynamická mechanická analýza	55
6.3.2	Rázová houževnatost metodou Charpy	55
6.3.3	Mikroskopie atomárních sil.....	56
7	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	58
7.1	ZKOUŠKA RÁZOVÉ HOUŽEVNATOSTI METODOU CHARPY	58
7.1.1	Výsledky rázové houževnatosti vzorků pryskyřic bez plniv a výztuží	58
7.1.2	Výsledky rázové houževnatosti vzorků BMC směsí	59
7.1.2.1	Výsledky BMC směsí s obsahem 9,3 hm. % kaučuku	59
7.1.2.2	Výsledky BMC směsí s obsahem 1-5 hm. % kaučuku	60
7.2	DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA	65
7.2.1	Dynamická mechanická analýza BMC směsí s obsahem 9,3 hm. % kaučuku	65
7.2.2	Dynamická mechanická analýza BMC směsí s obsahem 1-5 hm. % NANOPRENE B kaučuku	71
7.3	MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL.....	73
ZÁVĚR		76
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		78
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....		82
SEZNAM OBRÁZKŮ		83
SEZNAM TABULEK.....		85
SEZNAM PŘÍLOH.....		86

ÚVOD

Nenasycené polyesterové pryskyřice jsou nejčastěji používané termosetické matrice pro vlákny vyztužené polymerní materiály. Tyto pryskyřice jsou rozšířené díky jejich nízkým nákladům, snadnému zpracování, rychlému vytvrzení, dobré rozměrové stabilitě a široké škále dostupnosti různých druhů.

Materiály na bázi termosetů jsou amorfni a vysoce zesíťované. Tato mikrostruktura má za následek mnoho užitečných vlastností pro technické aplikace, jako je vysoký modul, nízký creep a odolnost při zvýšených teplotách. S rostoucím stupněm zesíťování se zvyšují mechanické vlastnosti a teplotní odolnost, ale zvyšuje se i křehkost a klesá houževnatost. Jsou to materiály se špatnou odolností proti tvorbě trhlin a jejich růstu. Je známo, že zvýšení rázové houževnatosti křehkých polymerních materiálů je možné začleněním fáze dispergovaných kaučukových částic, aniž by významně narušily jejich ostatní vlastnosti. Existuje poměrně dost studií zabývajících se zvýšením houževnatosti epoxidových pryskyřic vmícháním kaučukových směsí. Mnohem méně informací nalezneme u polyesterových pryskyřic, ale předpokládá se obdobný mechanismus účinku.

Zvýšená houževnatost těchto materiálů má velký obchodní význam, jelikož během vyjímání výlisků z formy a dokončovacích operací dochází díky nízké houževnatosti samotné pryskyřice často k poškození těchto výlisků. Kromě toho, dostupnost houževnatějších typů tepelně odolných termosetů by umožnilo širší použití v automobilovém průmyslu a jiných aplikacích.

Zvýšení rázové houževnatosti křehkých matic, kromě výše uvedeného, může být dosaženo také vhodným výběrem plniva, vyztuže či chemickou modifikací vlastního polymerního řetězce termosetu.

Cílem této práce je ověřit možnost zvýšení houževnatosti polyesterové pryskyřice používané pro přípravu BMC (termosetických lisovacích hmot) začleněním kaučukových částic do polymerní matrice. Pro tento účel byly vybrány tři kaučuky: hydrogenovaný nitril kaučuk, butadien-akrylonitrilový kaučuk a nanoprenový kaučuk.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY

Kompozit je materiál, ve kterém jsou specifickým způsobem kombinovány dvě nebo více komponentů nebo fází o odlišných fyzikálních a chemických vlastnostech.

Pro kompozitní materiály je charakteristický synergismus, což znamená, že kombinací dvou nebo více složek se podaří dosáhnout lepších výsledných vlastností, než by odpovídalo prostému součtu vlastností složek [1, 2].

1.1 Složení kompozitního materiálu

Kompozit je definován jako kombinace dvou nebo více materiálů s rozlišným rozhraním. Kompozitní materiál se skládá ze spojitě a nespojitě (diskontinuální) fáze. Spojitou fázi nazýváme matrice. Nespojitou fázi nazýváme výztuž nebo vyztužovací materiál, který je obvykle tvrdší a pevnější než spojitá fáze je ve formě částic nebo vláken [1, 3].

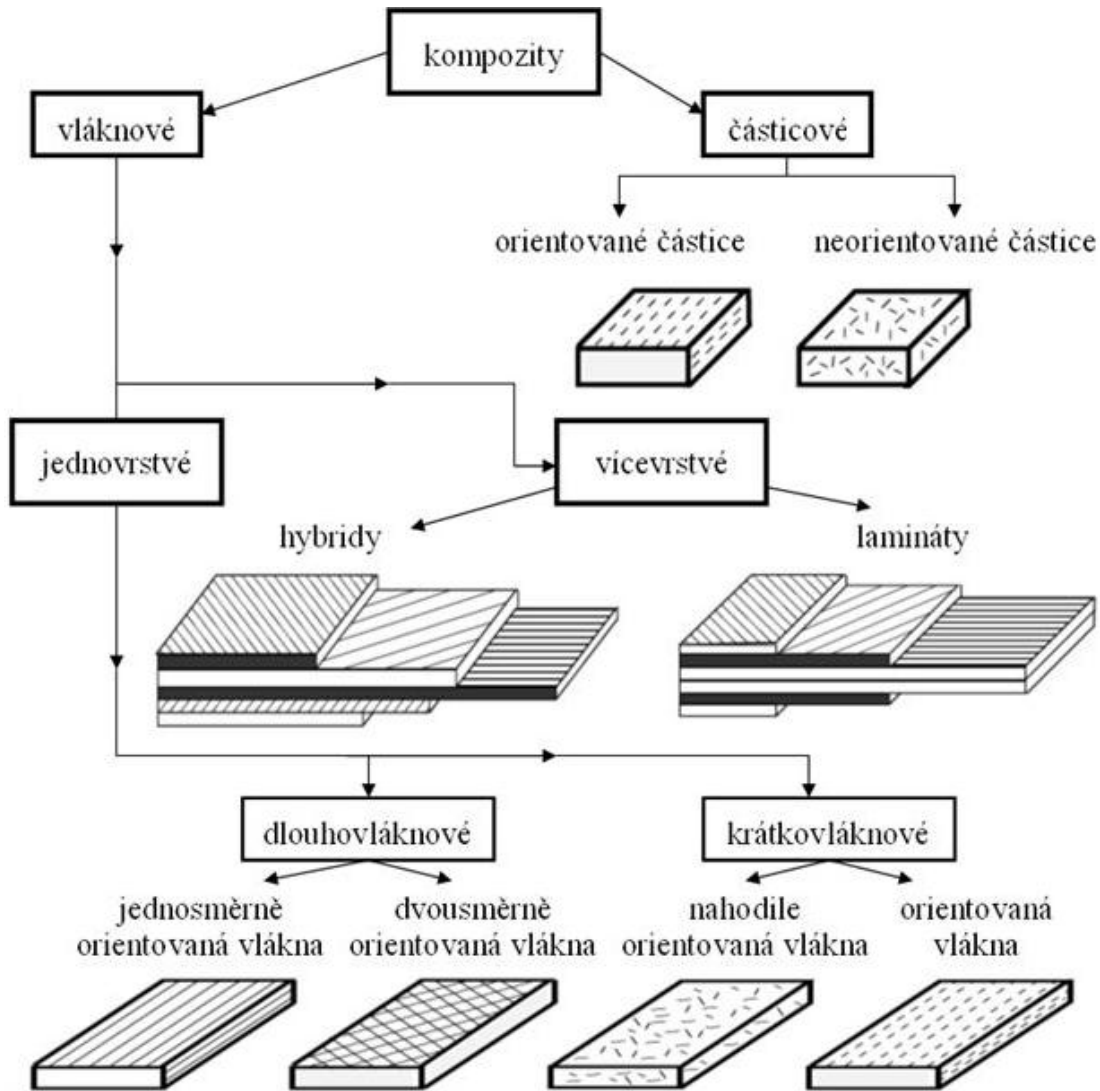
Na základě povahy matrice rozdělujeme kompozitní materiály do čtyř hlavních skupin: kompozit s polymerní maticí (PMC – polymer matrix composite), s kovovou maticí (MMC – metal matrix composite), s keramickou maticí (CMC – ceramic matrix composite), kompozit s uhlíkovou maticí nebo kompozit uhlík-uhlík, což je kompozitní materiál, který se skládá z uhlíkových vláken, která tvoří uhlíkovou matici. PMC může být zpracován při mnohem nižší teplotě ve srovnání s MMC a CMC. Použití PMC, zejména kompozity vyztužené vlákny (FRP – fibre reinforced plastic) výrazně vzrostlo. Kompozity mají mnoho užitečných vlastností, jako je vysoká specifická tuhost a pevnost, rozměrová stálost, adekvátní elektrické vlastnosti a vynikající odolnost proti korozi [3].

1.2 Klasifikace kompozitů

V současnosti je dostupné relativně široké spektrum kompozitních materiálů, které se liší pojivem, typem a charakterem výztuže (typ vláken, tkanina, rohože, rouna) a také způsobem výroby (laminace, tažení, navíjení, odstředivé lití).

Kompozitní materiály lze klasifikovat podle řady parametrů. Základní rozdělení podle geometrického tvaru výztuže je na částicové a vláknové, a ty se dále dělí podle délky vyztužujících vláken na kompozity s krátkými vlákny a na kompozity s dlouhými vlákny. Rozměr útvaru výztuže u částicových kompozitů výrazně nepřesahuje rozměry ostatních, vyztužující částice pak mohou mít tvar kulovitý, destičkovitý nebo tyčinkovitý. U vláknových

vých kompozitů jsou útvary výztuže (vlákna) v jednom směru výrazně rozměrnější než ve směrech ostatních. Rozdělení kompozitů je shrnuto na obrázku 1 [1, 2].



Obrázek 1. Klasifikace kompozitů [21].

Z hlediska klasifikace podle typu matric, existují dva základní typy polymerních pryskyřic – pojiv, a to jsou termoplasty a termosety.

Termoplasty, mezi které patří polystyren, polypropylen, polyetylen, polykarbonát a další. Termoplasty jsou tuhé látky, které měknou a tečou při zvýšení teploty nad charakteristickou hodnotu pro daný polymer. Strukturním znakem termoplastů jsou velmi dlouhé makromolekuly, které jsou vytvořené opakováním stejných strukturních jednotek. Jednotlivé molekuly nejsou vzájemně vázány chemickými vazbami. Jejich vzájemné interakce, zaru-

čující kohezní pevnost polymerního tělesa, jsou většinou slabé, Van der Waalsovy interakce, vodíkové můstky a další [1, 3].

Termosety, mezi něž řadíme například epoxidy, nenasycené polyestery, fenol-formaldehydové pryskyřice atd., jsou dodávány ve formě viskózních tekutin. Jsou tvořené relativně malými molekulami, vytvrzené chemickou reakcí po přidání katalyzátoru a iniciátoru. Vytvrzování může probíhat za pokojové teploty nebo za zvýšené teploty. To, kterým způsobem vytvrzování probíhá, ovlivňuje vlastnosti výsledného termosetu. Při vytvrzování mezi jednotlivými malými molekulami dochází ke vzniku chemických vazeb a vzniká třídimenzionální polymerní síť s různou hustotou. Vytvrzený termoset zůstává v tuhé fázi i po zahřátí, to zvyšuje jeho odolnost proti vysokým teplotám a creepu. Vytvrzený termoset má lepší odolnost proti korozi za napětí, než většina termoplastů. Bohužel to zvyšuje i jeho křehkost a omezuje recyklovatelnost [1, 3].

V kompozitním průmyslu dominují termosetové pryskyřice, z důvodů jejich dostupnosti, relativně snadné zpracovatelnosti, nižším nákladům na zařízení pro zpracování a nízké ceně. Termosetové pryskyřice mají vynikající tekutost, díky tomu se usnadní impregnace pryskyřice do svazků vláken a mají dobré smáčení povrchu vlákna pryskyřicí [3].

1.3 Zpracování kompozitních materiálů

Konečné vlastnosti kompozitního materiálu závisí nejen na povaze matrice a vlákna, ale také na zpracování těchto materiálů.

Vlastnosti kompozitů vyrobených ze stejné pryskyřice a výztuží se mohou lišit v závislosti na technice zpracování a technologických parametrech použitých pro jejich zhotovení.

1.3.1 Kontaktní lisování

Jedním ze známých způsobů pro výrobu termosetových kompozitů vyztuženými vlákny je kontaktní lisování. Používají se termosetové pryskyřice, které se vytvrzují při pokojové teplotě, například nenasycené polyestery, vinylestery a epoxidové pryskyřice. Výhodou použití tohoto zpracování je žádné omezení vzhledem k velikosti a složitosti tvaru. Avšak tato technika je pracná a časově náročná, proto se používá jen krátkodobě nebo na jednorázovou výrobu [3].

K použití této metody je potřeba pouze jedna forma, která může být vyrobená ze dřeva, sádky nebo kovu. Pro jednorázové laminování se nejčastěji používá forma ze dřeva nebo

sádry, zatímco kovová forma je vhodná pro častější použití. Na povrch formy se nanáší separační prostředek, může jím být vosk nebo polyvinylalkohol. Použitím separačního prostředku zabráňujeme přilepení konečného produktu do formy. Poté následuje aplikace gelcoatu stříkací pistole nebo malířského štětce. Gelcoat je bohatá vrstva pryskyřice o tloušťce 0,5 mm, který nám dává hladký a tvrdý povrch a zabráňuje, aby vyztužující vlákna nevyšla na povrch. Dle aplikace a použití může gelcoat obsahovat barvivo. Forma je poté potažena vrstvou pryskyřice a výtuz je uspořádána na vrstvu pryskyřice. Střídají se vrstvy pryskyřice a vyztužujícího vlákna do požadované tloušťky. Vlákna jsou neustále prosycována válečkem nebo štětcem, aby se zajistilo odpovídající smáčení vláken, vypuzení vzduchu a upevnění materiálu. Obsah 25-30 hm. % skla lze dosáhnout použitím náhodně vrstvených skelných rohoží a obsah 50 hm. % může být dosažen použitím jemné skleněné tkaniny [3].

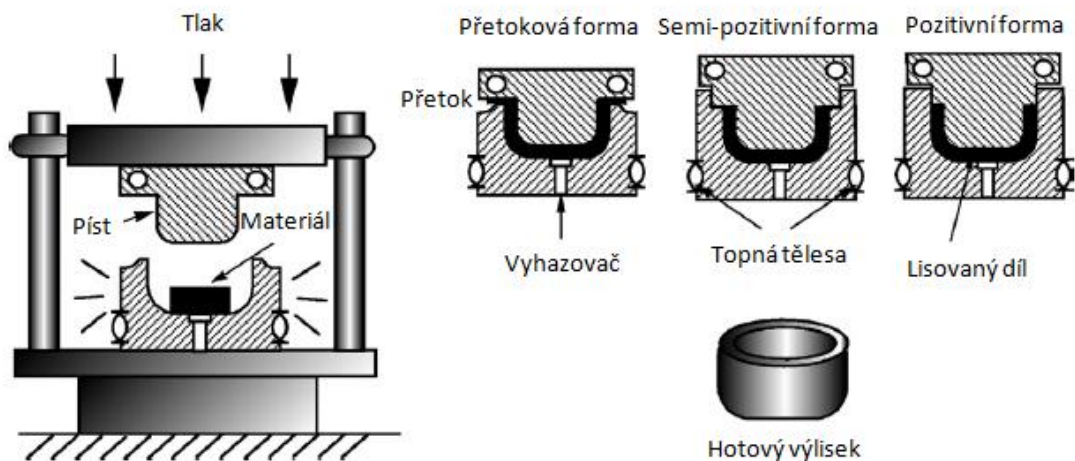
Tímto způsobem lze vyrobit zásobníky, trupy lodí, stavební prvky a další [3].

1.3.2 Lisování pod tlakem

Při procesu lisování se odměřené množství materiálu zavádí do vyhřívané formy, která se následně uzavírá pod tlakem a dochází k měknutí materiálu a dojde k zaplnění všech oblastí dutiny formy [5].

Nejvíce používaným materiálem jsou termosety, ale i některé kompozity, elastomery a omezený počet termoplastů. Surovina je dodávána v prášku nebo ve formě tekuté pryskyřice. Touto technikou lze vyrobit kompozity s obsahem skleněných vláken až do 70 hm. %. Lisování nabízí zjevné výhody, jako je rychlá doba cyklu, dobrá povrchová úprava, strukturální integrita a vysoký obsah výtuz [3, 5].

Typickými aplikacemi je nádobí, díly pro automobilový průmysl, rukojeti, elektrické součásti a příslušenství.



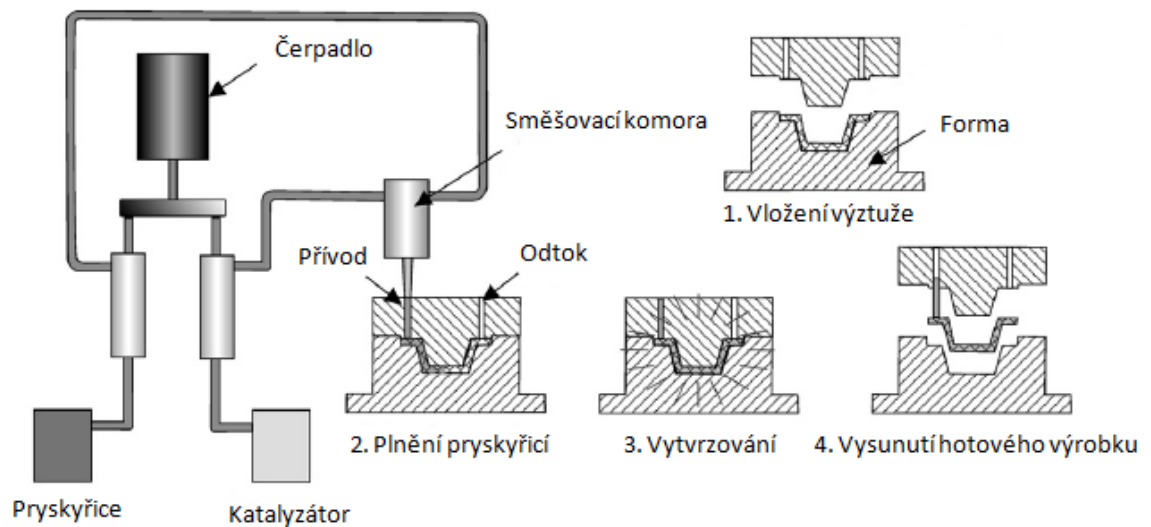
Obrázek 2. Lisování pod tlakem [5].

1.3.3 Resin Transfer Moulding

Technologie RTM (Resin Transfer Moulding) je vysokotlaké vstřikování. Tato metoda má vysoké základní investice a zajišťuje dobrou kvalitu výlisku, hodí se pro průmyslovou výrobu středně velkých sérií. RTM spojuje technologie lisování a vstřikování. Nejprve je do formy vložena výztuž, například různé druhy skleněných tkanin. Dvoudílné lisovací formy jsou vyrobeny většinou z laminátu nebo vysoce plněných pryskyřic, tzv. plastbetonu. Pro vytápěné formy nebo při větších sériích se používají lehké ocelové formy. Použitím vytápěných forem dochází ke zkrácení výrobních časů a snižování viskozity pojiva, což umožňuje prodloužení zatékací dráhy [4].

Vyhřívaná forma je uzavřena za nízkého tlaku. Tekutá pryskyřice a katalyzátor se vloží do sousední směšovací hlavy a jsou vtlačovány pomocí pístu do dutiny, kde probíhá vytvrzení. Použitím vakua je podporováno prosycování výztuže a odstraňování bublin pryskyřice.

Materiály jsou omezeny jen na několik termosetů a elastomerů, s plnivý nebo bez plniv. Lze použít předlisované balíky vláken, aby se vešly do formy [5].



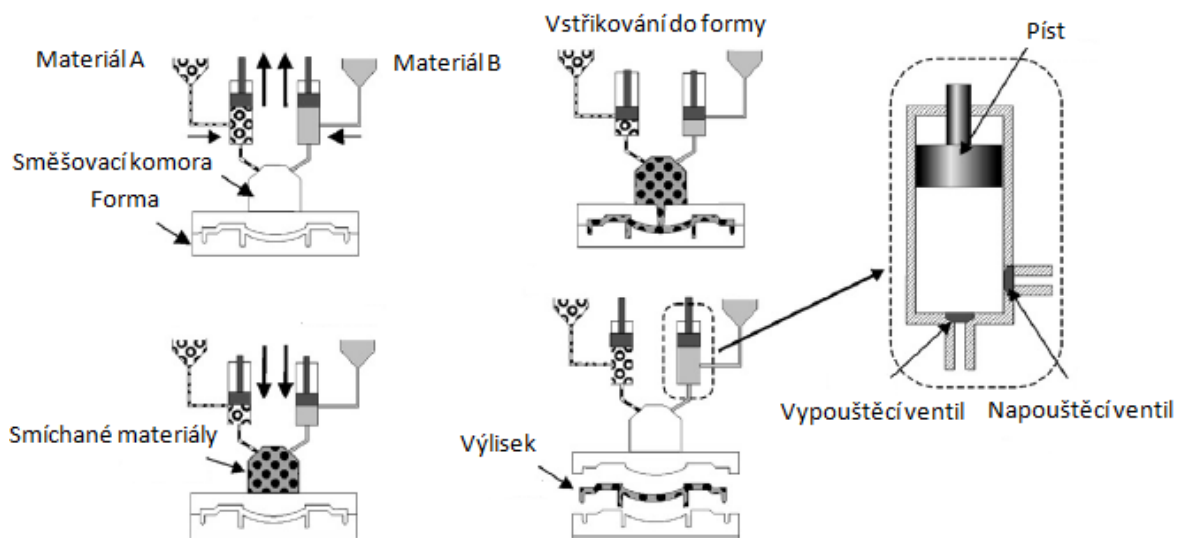
Obrázek 3. RTM technologie [5].

1.3.4 Reaction Injection Moulding

Technologie RIM (Reaction Injection Moulding) je reakční vstřikování. Obě složky termosetové pryskyřice se vstřikují do směšovací komory a poté se vstřikují do formy při vysoké rychlosti, kde dochází k polymeraci a následnému tuhnutí [4, 5].

Mezi používané materiály patří většinou termosety, mohou být vytvořeny pěnové materiály s kompaktním povrchem, vytvořením tlakového rozdílu mezi směšovací komorou a formou. Je možná výroba kompozitů přidáním nasekaného vláknitého materiálu (skelná nebo uhlíková vlákna). Důvodem přidávání vyztužujících částic je zvýšení tuhosti a pevnosti materiálu.

Výhodou je dlouhodobá skladovatelnost jednotlivých složek a zkrácení výrobního cyklu (v rozsahu 60 sekund). Typickými aplikacemi jsou nárazníky automobilů, panely, kontejnery, zahradní nábytek a další [5].



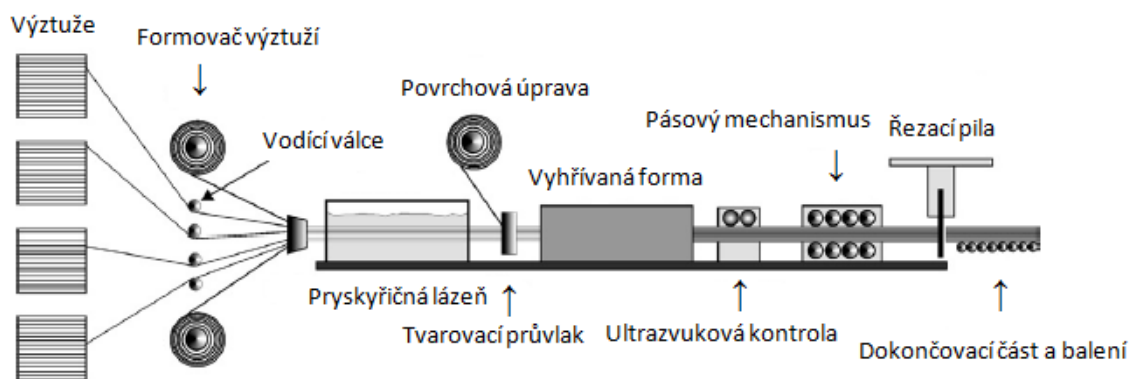
Obrázek 4. RIM technologie [5].

1.3.5 Pultruze

Pultruze je technika, která se používá hlavně pro výrobu výrobků na bázi polyesterových pryskyřic, ale i epoxidových nebo vinylesterových a souvisejících rohoží (vlákna nebo textilie).

Pultruze je kontinuální proces výroby vyztužených vláken různých tvarů a délek. Tato technologie je založena na tažení svazků vláken, rohoží a tkanin (výztuž), které prochází pryskyřičnou lázní, obsahující pryskyřici a vytvrzovací činidla, kde dochází k prosycení výztuže. Pryskyřičná lázeň může dále obsahovat plniva, barviva, retardéry hoření nebo přísady pro zlepšení vlastností. V dalším kroku pultruze je již prosycená výztuž vedena do tvarovacího průvlastku, kde dochází ke kalibraci a profilování, a současně i k vytvrzování. Proto musí být pryskyřičné systémy vysoce reaktivní, aby po průchodu průvlastkem byl vytvrzený profil tvarově stálý. K dotvrzení dochází ve vyhřívané formě. Teplota vyhřívané formy je 150-250 °C. Poté dochází k chlazení vzduchem. V poslední fázi procesu je profil rozřezán na požadovanou délku. Tyto linky potřebují dlouhé vytvrzovací úseky, což je určujícím faktorem pro velikost zařízení a jeho výkon [3, 5, 6].

Pomocí pultruze se vyrábí například nosníky, různé profily, tyče, pásy a jiné. Kompozit vyrobený pomocí pultruze má velmi dobré mechanické vlastnosti v podélném směru [7].



Obrázek 5. Pultruze [5].

1.3.6 Navíjení

Navíjení je tvářecí technologie s vysokou přesností a reprodukovatelností. Technologií navíjení se vyrábějí dutá tělesa symetrická k ose otáčení, jako jsou roury, nádrže, tlakové zásobníky [4].

Při navíjení se berou prameny vláken přímo z cívečnice a prochází pryskyřičnou lázní. Takto potažená vlákna jsou ovinuta okolo trnu, aby se vytvořila dutá trubice. Rychlost a orientace ukládání vláken může být řízena změnou rychlosti otáčení trnu nebo změna úhlu pro podávání vláken. Investiční náklady a trn jsou drahé. Tvary, které se dají vyrábět navíjením, jsou omezené, avšak tímto procesem vznikají produkty s dobrými mechanickými vlastnostmi. Vzhledem k tomu, že vlákna jsou uspořádána kolem osy konečného produktu, pevnost a celistvost částí je velmi vysoká, proto výrobky vyrobené technologií navíjení mohou odolávat vysokým vnitřním tlakům. Výrobky, které se dají pomocí navíjení vyrobit, jsou například akumulární nádrže, potrubí a plynové láhve [7].

1.3.7 Lisování prepregů

1.3.7.1 Prepreg

Prepreg jsou vlákna předem napuštěná v pryskyřici a vytvrzená do lepkavé polotuhé formy. V závislosti na uspořádání vláken rozlišujeme prepregy na různé typy, například jednosměrný prepreg, tkaný prepreg a jiné. Prepregy jsou seskupeny do dvou kategorií na základě aplikací: prepregy na univerzální použití a vysoce výkonné prepregy. Ty jsou použity pro letecké aplikace.

Impregnace s rozpouštědlem je společný postup výroby páskových prepregů, tkanina nebo páska je zaváděna do lázně obsahující pryskyřičný roztok. Tkanina absorbuje roztok pryskyřice, dále je textilie vedena přes sérii lisovacích válečků. Během tohoto procesu je přebytek pryskyřice vytlačený a je zajištěno smáčení vláken. Válečky jsou navrženy s ohledem na poměr vláken k pryskyřici. Rozpouštědlo se používá ke snížení viskozity pryskyřičné směsi. Nižší viskozita podporuje lepší impregnaci. Impregnované pásy nebo tkaniny dále prochází vyhřívanou sušicí komorou za účelem odstranění rozpouštědla. Vysušené textilie se poté částečně vytvrdí. Takové prepregy jsou poté pokryty plastovou fólií z obou stran, jsou navinuté na bubnu a uloženy v chladničce (doporučená teplota je $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$) [3].

1.3.7.2 Lisování prepregů

Prepregy jsou hotové materiály pro lisování s optimálním složením pro specifické účely. Tudíž se pomocí prepregů mohou výrobci vyhnout těžkopádnému procesu skladování pryskyřic, tvrdidel a výztuh. Postup je jednoduchý. Desky prepregů jsou řezány na konkrétní tvar dle požadavku. Na povrch formy se aplikuje gelcoat, jakmile se gelcoat částečně vytvrdí, vrstvy prepregů jsou položeny nad sebou v odpovídající orientaci. Kompozity na bázi prepregů mohou být vyrobeny lisováním pomocí vakuového vaku nebo lisováním v autoklávu.

Lisování prepregů nabízí vynikající vlastnosti kompozitů. Prepregové kompozity jsou široce používány v leteckém průmyslu, kde jsou konečné mechanické vlastnosti a lehkost jedním z nejdůležitějších aspektů, více než rychlost výroby a náklady. Kompozity vyrobené lisováním v autoklávu vykazují lepší vlastnosti ve srovnání s těmi, které se připravují lisováním pomocí vakuového vaku. Důvodem je, že v autoklávu je možné vyvinout větší tlak, než je obecně dosaženo při lisování pomocí vakuového vaku [3].

Tabulka 1. Srovnání výrobních technologií kompozitních materiálů [3].

Technologie	Výhody	Omezení
Kontaktní lisování	Nízké náklady na nástroje, jednoduchý proces, žádné omezení tvaru.	Pracné, pomalá rychlost výroby, vysoký obsah emisí.
Lisování pod tlakem	Krátký cyklus, nízký obsah emisí, strukturní integrita.	Vysoké náklady na nástroje.
RTM	Variace výztuží, uzavřená forma, dobrá odolnost.	Střední výrobní čas.
RIM	Automatický, rychlý cyklus.	Selektivita pryskyřice.
Pultruze	Kontinuální proces, nízké náklady na nástroje, snadná manipulace.	Omezení tvaru.
Navíjení	Kontinuální proces, automatizace, řízení orientace vláken.	Drahé nástroje, pomalá rychlost výroby, omezení tvaru.
Lisování prepregů	Vysoce kvalitní produkt, reprodukovatelnost, není třeba impregnace, minimální odpad výroby.	Vysoká cena.

2 NENASYCENÉ POLYESTEROVÉ PRYSKYŘICE

Vynález nenasyčených polyesterových pryskyřic je připisován Carletonu Ellisovi. První patenty týkající se polyesterových pryskyřic se objevily v roce 1930. Komerční výroba byla zahájena v roce 1941, kdy byly pryskyřice vyztužené skleněnými vlákny použity pro radarové kopule, neboli kryty radarových antén [8].

Nenasycené polyesterové pryskyřice (Unsaturated Polyester Resins) UP-R patří mezi polyester.

Polyestery představují velkou skupinu polymerů, které lze charakterizovat přítomností esterových vazeb v hlavních řetězcích. Lze je rozdělit na lineární a termoplastické typy (mezi ně patří polyestery kyseliny tereftalové a uhličité) a na typy reaktoplastické, rozvětvené a v konečném stavu aplikace zesíťované (jednoduché alkydy, alkydy modifikované oleji, polydiallylfthaláty a nenasyčené polyesterové pryskyřice) [9].

2.1 Vlastnosti nenasyčených polyesterových pryskyřic

Pod pojmem nenasyčené polyesterové pryskyřice se rozumí roztok lineárních nenasyčených polyesterů, které obsahují ve svých molekulách reaktivní dvojnou $C=C$ vazbu, v polymerace schopném rozpouštědle, kterým je nejčastěji styren. Jsou to bezbarvé až slabě nažloutlé roztoky. Krátké oligomerní řetězce nenasyčených polyesterových pryskyřic jsou vzájemně spojovány styrenovými můstky v průběhu procesu vytvrzování. Vytvrzování probíhá za normální nebo zvýšené teploty, aniž by vznikaly těkavé vedlejší produkty, uvolňuje se reakční teplo a dochází k objemovému smrštění o 5 až 9 % [2, 4].

Existuje mnoho typů polyesterových pryskyřic s různými vlastnostmi, lišící se druhem základní molekuly. UP-R se vyrábějí reakcí dikarbonových kyselin (například orto-, izo- nebo tereftalové, fumarové, maleinové kyseliny) s glykoly (například 1,2-propylenglykol, neopentylglykol). Kyselina ortoftalová zlepšuje zpracovatelské vlastnosti a zvyšuje chemickou odolnost, kyselina izoftalová a tereftalová jsou základem pro kvalitní kompozity odolné hydrolyze. Použitím kyseliny tetrahydroftalové se zvyšuje houževnatost a tepelná odolnost.

UP-R jsou nejčastěji používaným materiálem pro kompozitní aplikace, vzhledem k nízké viskozitě, dobrému smáčení vláken, vysoké rychlosti vytvrzování a nízké ceně.

Důležitou úlohu ve stavbě makromolekuly hraje délka polyesterového řetězce a obsah dvojných vazeb. Nenasycená polyesterová pryskyřice je tím reaktivnější, čím vyšší je obsah polymerizovatelných dvojných vazeb ve výchozích surovinách. Se stoupající reaktivitou se zvyšuje hustota sítě kopolymeru, zvětšuje se množství uvolněného reakčního tepla a smršťení polymeru, takové vysoce reaktivní pryskyřice mají vysokou teplotu skelného přechodu a dobrou tuhost. Hustotu sítě lze řídit i stupněm vytvrzení [3, 4].

Viskozita pryskyřice je závislá na obsahu styrenu, pohybuje se v rozsahu 30 až 50 %. Je možné snížit viskozitu směsi pryskyřice zvýšením obsahu styrenu, aby se dala pryskyřice snadněji zpracovávat a lépe prosycovala vlákna, avšak vyšší obsah styrenu působí zkrěhnutí. Díky nízké viskozitě, která zajišťuje snadnou zpracovatelnost, nachází UP-R široké průmyslové uplatnění, a také díky relativně nízké ceně [4, 10].

Vlastnosti i zpracovatelnost UP-R lze měnit výběrem výchozích materiálů a pomocí různých přísad. Přísady se používají jako objemové plnivo nebo zlevňující materiál, snižují smršťení a součinitel tepelné délkové roztažnosti. Příkladem plniv je kaolín, křída a hydroxid hlinitý.

V tabulce 2 jsou typické vlastnosti některých nenasycených polyesterových pryskyřic z různých výchozích materiálů. Je zde uvedena viskozita – η , modul pružnosti v tahu – E, tvarová stálost za tepla (dle ČSN EN ISO 75-1, 2) – HDT a T_g – teplota skelného přechodu, dále tažnost – δ a mez pevnosti v tahu - σ_{Pt} [4].

Tabulka 2. Vlastnosti a použití různých nenasycených polyesterových pryskyřic [4].

Základní složky	η [mPa.s]	HDT/ T_g [°C]	σ_{Pt} [N.mm ⁻²]	E [N.mm ⁻²]	δ [%]
Kyselina ortoftalová, standardní glykoly	540 - 610	63/93	70	4 300	2,0
	700 - 900	90/122	85	4 400	2,4
	240 - 290	108/130	80	3 470	4,2
Dicyklopentadien	450 - 1000	70/-	66	3 500	3,0
Kyselina tereftalová	540 - 610	125/-	60	3 350	2,1

Kyselina maleinová, standardní glykoly	1 150 - 1 400	145/-	55	3 400	1,7
Kyselina izoftalová, standardní glykoly	3 000 - 3 600	130/150	60	3 700	1,8

Běžné UP pryskyřice jsou hořlavé. Naprosté nehořlavosti u nich nelze dosáhnout, ale lze dosáhnout samozhášivosti, to znamená, že pryskyřice po oddálení působícího plamene nehoří. Lze použít prášková plniva, například $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nebo CaCO_3 , patřící mezi anorganické retardéry. Neoptimálnější z cenového hlediska a hlediska účinnosti je hydroxid hlinitý. Mezi organické retardéry patří chlorované a bromované organické fenoly, mají několik nevýhod ve srovnání s anorganickými práškovými retardéry. Použitím těchto retardérů dochází ke změkčování pryskyřice a znehodnocují jejich mechanické vlastnosti [2].

Důležitým parametrem je také odolnost pryskyřice proti působení UV záření, rychlému střídání teplot, vysoké vlhkosti, v aplikacích, kde je výrobek vystaven povětrnostním vlivům. UP má v prvních týdnech po vystavení slunci tendenci zvyšovat svoji pevnost. To je zapříčiněno probíhajícím dotvrzováním vlivem UV záření, které způsobuje rozpad zbytkových dvojných vazeb. K očekávanému poklesu pevnosti dochází až po určité době [2].

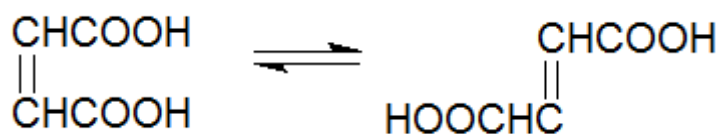
2.2 Výroba nenasyčených polyesterových pryskyřic

Výroba UP-R se skládá ze dvou operací, z polyesterifikace a ředění polyesteru monomermem.

Pro snížení viskozity na úroveň pro dobrou zpracovatelnost, dále pro dobré smáčení výtuzí a pro omezení velké reaktivity samotných nenasyčených pryskyřic, se používají ředící reaktivní rozpouštědla. Reaktivní rozpouštědlo musí splňovat podmínky jako je nízká těkavost, dobrá rozpouštěcí schopnost a schopnost kopolymerace s polyesterem, hygienická nezávadnost, přijatelná cena a dobré vlastnosti výsledných produktů. Nevýhodou styrenu je poměrně značná těkavost, hořlavost a nepříjemný zápach. Do reakční směsi je třeba dodat dostatečné množství styrenu, aby došlo k reakci se všemi dvojnými vazbami v nenasyčených polyesterech [2, 9].

Základem směsi nenasyceného polyesteru je mono- nebo oligomer lineárního nenasyceného polyesteru, který je ředěn reaktivním rozpouštědlem, jímž je nejčastěji styren, ten je schopen stejného typu polymerační radikálové reakce jako nenasycený polyester. Aby bylo možné připravit delší řetězce, je nutné, aby každý z reagentů obsahoval minimálně dvě skupiny -COOH (di-kyseliny) nebo -OH (dioly). Nenasycený znamená přítomnost reaktivních dvojných vazeb C=C v molekulách kyselin nebo alkoholů.

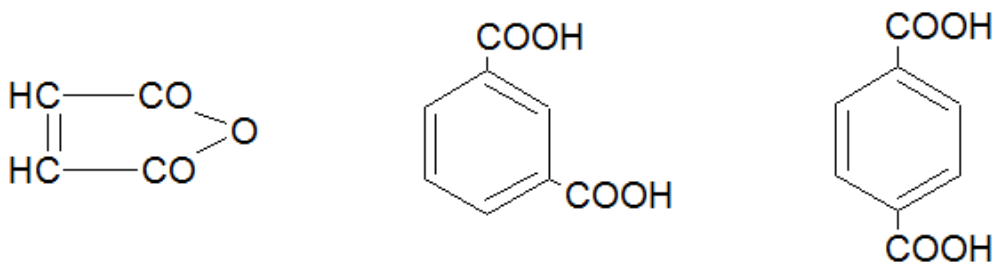
Anhydrid kyseliny maleinové a kyselina maleinová jsou základními reaktanty při výrobě UP-R. Kyselina maleinová během esterifikace izomeračně přechází na kyselinu fumarovou (to až z 90 %), tento přechod je znázorněn na obrázku 6. Tato izomerace je žádoucí. Řetězce s kyselinou fumarovou jsou přímé, naproti řetězcům vzniklým z kyseliny maleinové. Dochází ke zlepšení fyzikálních a mechanických vlastností vytvrzených matic. Zahříváním již vzniklého polyesterového řetězce na teplotu 150 až 200 °C několik hodin lze provést izomeraci na fumarátovou formu v řetězci.



Obrázek 6. Izomerační přechod kyseliny maleinové na kyselinu fumarovou [2].

Dalšími reaktanty jsou různé dioly (alkoholy se dvěma hydroxyly), nejpoužívanější jsou propylenglykol a etylenglykol [2, 11].

Téměř vždy se připravují polyestery, které obsahují v molekule modifikující kyselinu, nejčastěji se používá izomer kyseliny ftalové (například kyselina metaftalová (izoftalová) nebo paraftalová).



Obrázek 7. Anhydrid kyseliny maleinové, kyselina metaftalová a kyselina paraftalová [2].

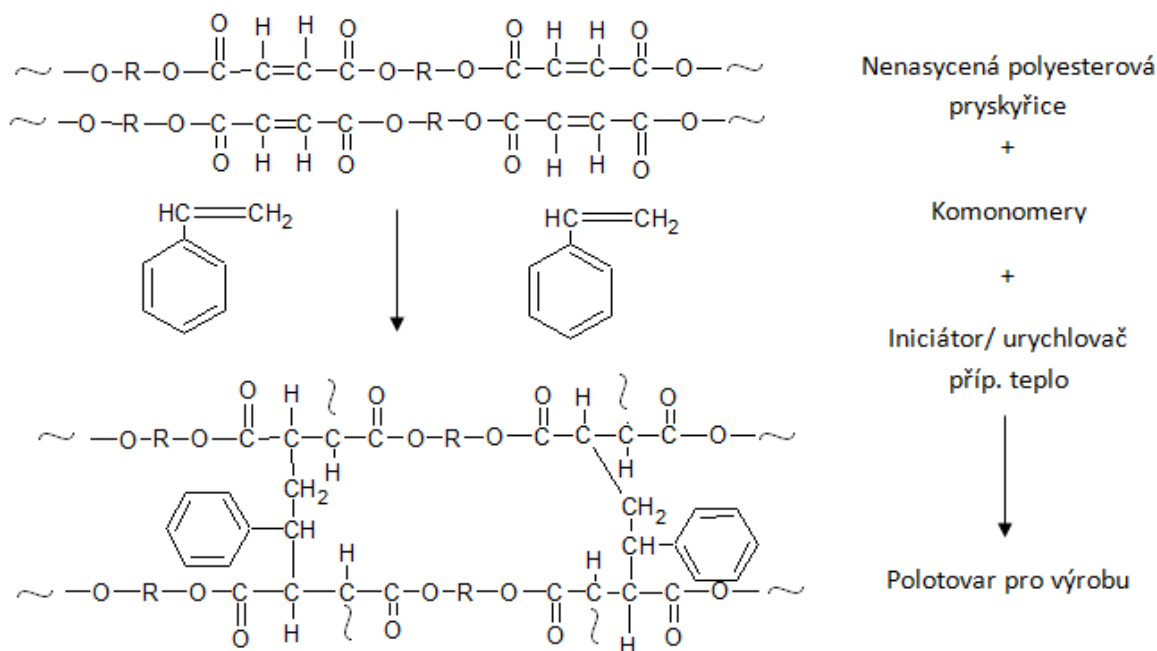
Esterifikace, tedy vytvoření řetězců primárních esterů, se provádí v tavenině při 180 až 220 °C v inertní atmosféře CO₂ nebo N₂ [2].

Levnou alternativou na přípravu nenasyčených polyesterových pryskyřic je chemicky modifikovaný sójový olej, po vyztužení přírodními vlákny by mohly tyto kompozitní materiály přinést srovnatelné a odpovídající vlastnosti běžných produktů. Akrylátový epoxidovaný sójový olej nebo maleinizovaný akrylátový epoxidovaný sójový olej, mohou být použity pro syntézu prepolymeru, který obsahuje vinylové skupiny. Tyto skupiny poté kopolymerují se styrenem [8].

2.3 Vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic

K vytvrzování dochází radikálovou kopolymerizací dvojných vazeb v pryskyřici s dvojnými vazbami molekuly styrenu. Organické peroxidy (R-O-O-R) se používají jako donor radikálů, rozpadají se na radikály (R-O) díky působení urychlovače a tepla nebo pouze teplem. Tento radikál je schopen otevřít dvojnou vazbu, která může dále reagovat. Řetězovou reakcí přibývá radikálů. Rychlost vytvrzování je ovlivněna teplotou, ale i množstvím přidaného katalyzátoru a hlavně urychlovače. Inhibitory se přidávají pro prodloužení doby zpracovatelnosti, pohlcují vznikající radikály a tím zpomalují vytvrzovací reakci. Inhibitor nesmí významně ovlivnit konečné vlastnosti vytvrzené sítě. Nejčastěji používané inhibitory jsou p-benzochinon, hydrochinon a fenothiazin [4, 11].

Při míchání je velmi důležité nejprve smíchat urychlovač s pryskyřicí a poté přidat iniciátor, protože pokud se dostane iniciátor s urychlovačem do přímého kontaktu, může dojít až k výbušnému rozkladu [3, 4].



Obrázek 8. Vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic [4].

Vysoce zesíťované pryskyřice, pryskyřice s vysokou tepelnou odolností potřebují vysokou vytvrzovací teplotu a málo zesíťované pryskyřice nízkou vytvrzovací teplotu.

Při zpracování vykazují nenasycené polyesterové pryskyřice vysoké objemové smrštění 6 až 9 %, ke kterému dochází společným působením chemické reakce a tepelného ochlazení. Pryskyřice přechází do stavu gelu již v době, kdy ještě není mnoho vazeb spojeno, pod vlivem mnoha dvojných vazeb vyskytujících se v molekule polyesteru, zatímco několik málo síťovacích míst výrazně snižuje pohyblivost řetězců. Už při nízkém stupni vytvrzení není pryskyřice schopna téct, proto není zpracovatelná. Tím a skutečností, že smrštění po zgelování může být vyrovnáno dodatečným přítokem materiálu, dochází k problémům s tvarovou stálostí. Smrštění lze snížit přidávkou plniv, vyztužujících vláken a speciálních aditiv u standardních lisovacích hmot (SMC) na 0,15 až 0,3 %. Používají se speciální pryskyřičné systémy se sníženým smrštěním. Rozlišujeme aditiva s nízkým délkovým smrštěním (low-shrink – LS) a s nízkým objemovým smrštěním (low-profile – LP). Při zpracování se tím sníží smrštění na 0,06 až 0,04 % (LP). Částice termoplastu, které jsou jemně rozptýlené v pryskyřici, se nesmršťují v průběhu vytvrzování, ale vytvářejí působením tepla dutiny, které toto smrštění vyrovnávají [4].

V lakařské praxi je používaným způsobem vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic vytvrzování UV-zářením, které probíhá velmi rychle (1 až 5 minut). Nejvhodnějším zdrojem záření jsou vysokotlaké rtuťové výbojky s maximální emisí kolem vlnové délky 360 nm. Existuje také i vytvrzování polyesterových laků proudem elektronů, které probíhá za normální teploty za několik sekund, zdrojem záření jsou urychlovače elektronů [9].

Lisovací hmoty z nenasyčených polyesterových pryskyřic je nutné zcela vytvrdit, aby nedošlo ke změnám při jejich aplikaci, jako je dodatečné smrštění, nasákavost, snížená chemická odolnost. Při pokojové teplotě je vytvrzování těchto hmot silně zpomaleno působením vzdušného kyslíku a nezakryté plochy zůstávají lepivé.

Vytvrzené pryskyřice se vyznačují transparentí, vysokým leskem, dobrými mechanickými vlastnostmi. Také odolností proti vodě, olejům, uhlovodíkům a dalším chemikáliím [9].

2.4 Použití nenasyčených polyesterových pryskyřic

UP-R mohou být použity jako čisté pryskyřice, s plnivý nebo vyztužené vlákny. Hlavní použití UP-R je jako matrice pro kompozity vyztužené vlákny. Takový kompozitní materiál má široké uplatnění v automobilovém a stavebním průmyslu, například lodě, vodní skútry, televizní antény. UP se zpracovávají na nevyztužené výrobky a na výrobky vyztužené skleněnými vlákny. Nevyztužené se používají při zalévání různých předmětů, výrobě knoflíků a bižuterie. Dále při výrobě syntetického kamene z minerálních drtí, výrobě obkladaček, speciálních plastbetonů, litých podlah a i pro použití jako lepidel a tmelů [3, 8].

Speciální plastbeton se skládá obvykle z křemenného písku a pojiva, kterým je teplem tvrditelná pryskyřice, jako je nenasyčený polyester. Tento polyesterový beton je více odolný vůči chemikáliím než běžný beton. Do polyesterové pryskyřice se přidává metyl metakrylátový monomer, pro zlepšení pevnosti a zpracovatelnosti polyesterového betonu [8].

UP jsou také velmi vhodnou surovinou pro výrobu bezrozpuštědlových laků. Laky z UP se zpracovávají po přidavku peroxidu a urychlovače, nanášejí se stříkáním (jednokomponentovými nebo dvoukomponentovými pistolemi) nebo poléváním. Lze je barvit organickými nebo anorganickými pigmenty, avšak volba pigmentu je obtížná, protože použité pigmenty nesmějí urychlovat nebo zpomalovat vytvrzování. Stékání laku v tlustých vrstvách se zabraňuje přidávkem vysoce disperzní kyseliny křemičité. Polyesterové laky se

používají hlavně na dřevo, jsou odolné proti vodě, alkoholu, benzínu, olejům, slabým kyselinám a hydroxidům. Nedostatkem polyesterových laků je špatná přilnavost ke kovům [9].

Na trhu jsou i pryskyřice se sníženou emisí styrenu. Emisi lze snížit přidávkem vhodných aditiv typu epoxidových pryskyřic esterifikovaných kyselinou stearovou. Problém emise styrenu byl středem diskuzí o ochraně ovzduší. Maximální hodnota přípustné koncentrace při zpracování je pro monomerní styren 20 ml na 1 m³ vzduchu. Byly vyvinuty pryskyřičné systémy, které obsahují látky tvořící na povrchu film (například parafín), tyto látky migrují v průběhu zpracování na povrch výrobku a tím snižují emisi styrenu [4].

2.5 Výztužné materiály

Vhodnými výztužnými materiály pro UP-R jsou nejčastěji skleněná vlákna, juta, sisal, konopí, wollastonit a titaničitan barnatý. Aplikace výztužných vláken se řídí cenou matrice a vlákna. Proto drahé vlákna, jako jsou například uhlíková vlákna, se používají s epoxidovou pryskyřicí. V případě, že použijeme drahé vlákno s výbornými vlastnostmi, potom i matrice s kteroukoliv pryskyřicí by měla mít lepší vlastnosti [8].

2.5.1 Skleněná vlákna

Skleněná vlákna se vyrábějí vysoce vyvinutou technologií, přímo z taveniny. Práškové výchozí materiály SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, CaO a MgO jsou smíchané v přesně definovaných poměrech. Tyto suroviny se mísí a taví v žáruvzdorných pecích při 1 260 °C. Poté při rychlosti 3 000 až 4 000 m/min vzniká vlákno o průměru 9-17 μm [12, 13].

Skelná vlákna můžeme sehnat v různých formách, jako je příze, skaná příze, pramenec, rohož, sekaný pramenec a krátké vlákno. Skleněná vlákna jsou nehořlavá, tudíž ohnivzdorná a používají se jako vyztužující materiál. Rozdělujeme různé druhy skla – E, R, C, která se liší chemickým složením. E-vlákna (neboli elektrická) jsou skleněná vlákna bezalkalicke skloviny a jsou vynikajícím elektrickým izolantem s vysokou propustností záření. E-sklovina je nejčastěji používaným druhem skloviny pro výrobu vláken. R-sklovina je sklovina s vyšším obsahem SiO₂, MgO a Al₂O₃, která má o 40 až 70 % vyšší pevnost. Další vyráběnou je C-sklovina s vysokou odolností proti kyselinám a chemicky agresivním látkám [4, 12].

Kompozity se skelnými vlákny jsou citlivější k únavovému namáhání než kompozity s aramidovými a uhlíkovými vlákny [14].

Tabulka 3. Vybrané vlastnosti vysokopevnostních výztužných skelných vláken [4].

Vlastnosti	E-sklo	R-sklo	C-sklo
Hustota [g/cm^3]	2,60	2,53	2,52
Mez pevnosti v tahu [N/mm^2]	3 400	4 400	2 400
E-modul [N/mm^2]	73 000	86 000	70 000
Poměrné prodloužení při přetržení [%]	< 4,8	< 4,6	< 4,8
Součinitel teplotní roztažnosti [K^{-1}]	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
Teplota měknutí [$^{\circ}\text{C}$]	850	980	750

Po vytvrzení jsou pryskyřice vyztužené skelnými vlákny pevné a přesto lehké. Tyto materiály mají vynikající povětrnostní vlastnosti a jsou používány pro konstrukci trupů lodí, střešních panelů, bazénové vložky a nádrže nebo zásobníky v chemických závodech [15].

2.5.2 Přírodní vlákna

Přírodní vlákna jsou nízkonákladová a nízkohustotní vlákna. Pro vyztužování jsou ze všech přírodních vláken vhodná pouze rostlinná vlákna, která mají jako základ celulózu. Patří sem len, konopí, sisal, juta, ramie a bavlna.

Jejich velkou výhodou je odolnost proti stárnutí a čichová nezávadnost při změnách klimatických podmínek. Docela vysokých hodnot dosahu u přírodních vláken pevnost v tahu. Porovnání mechanických vlastností skleněných a přírodních vláken je v tabulce 4. Kompozity s přírodními vlákny se používají v aplikacích, jako jsou palubky, lehké palety, automobilové čalounění. Přírodní vlákna jsou vhodnou surovinou pro lehké konstrukce z důvodu nízké měrné hmotnosti. Mezi další výhody patří výhodná likvidace spalováním, má však spoustu nevýhod jako je omezená délka vláken, možnost změn vyvolaných biologickým napadením, citlivost na působení vlhkosti a nákladná předběžná úprava pro zlepšení vazby s matricí [4, 8].

Tabulka 4. Porovnání mechanických vlastností přírodních a skleněných vláken [4].

Vlastnosti	Sklo	Konopí	Len	Juta	Sisal
Hustota [g/cm ³]	2,54	1,45	1,48	1,40	1,45
Mez pevnosti v tahu [N/mm ²]	3 500	600	750	550	600
E-modul [N/mm ²]	75 000	70 000	30 000	55 000	20 000
Tažnost [%]	4,0	1,6	2,0	2,0	2,0

2.5.3 Wollastonit

Wollastonit je průmyslově důležitý minerál, patřící do minerální skupiny pyroxenoidů, který se vyskytuje v metamorfovaných mramorech. Má chemický vzorec CaSiO₃, je bílošedý. Částice mají jehličkový tvar.

Wollastonit je plnivem v mnoha aplikacích díky jeho vysokému jasů a nízké absorpci oleje. Jeho specifický povrch je velmi nízký, s hodnou 0,4-66 m²/g, materiál není porézní. Dalšími charakteristickými hodnotami wollastonitu jsou vysoká hodnota pH (9,8), nízký koeficient tepelné roztažnosti (6,5.10⁻⁶ °C) a nízký obsah vlhkosti (méně než 0,5 %). Průměr částic je 3,5 μm [16, 34].

Primárními polymery, do kterých je wollastonit přidáván, jsou u termoplastů – polypropylen a polyamidy, u termosetů – polyestery, epoxidy, fenoly a SMC (Sheet Moulding Compound). V aplikacích, do kterých je wollastonit přidáván, dochází ke zvýšení odolnosti proti poškrábání, zlepšení tepelné stability a snížení deformace a smršťování. Jeho hlavní aplikace je na brusiva, lepidla, nátěry, izolační materiály a tmely. V latexových nátěrových hmotách, pomáhá vysoká hodnota pH wollastonitu, stabilizovat pH latexu, který zlepšuje stabilitu a trvanlivost barvy [10, 16].

3 BULK MOULDING COMPOUND

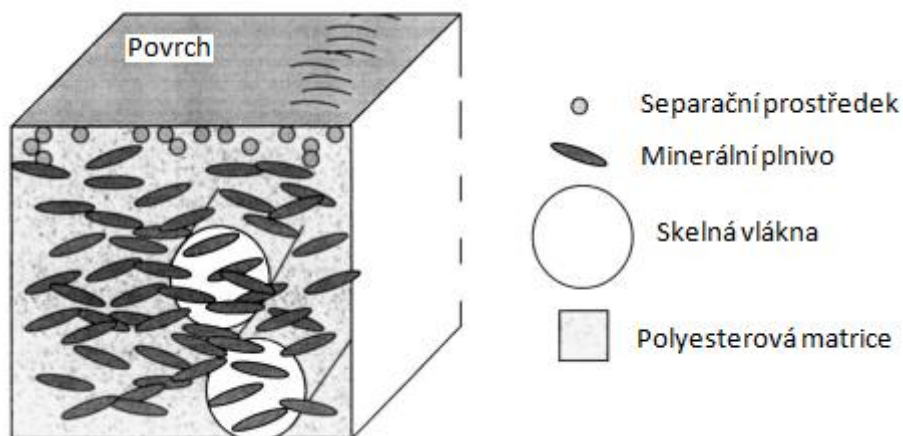
Kompozitní materiály, Sheet Moulding Compound (SMC) a Bulk Moulding Compound (BMC) jsou široce používány v automobilovém průmyslu a vyznačují se svou vysokou kvalitou povrchu [25].

BMC je vyztužený kompozitní materiál, který obvykle obsahuje polyesterové pryskyřice s krátkými skleněnými vlákny (10 až 25 obj. %), barviva, inhibitory a vysoký obsah plniv, jako je uhličitan vápenatý nebo retardér hoření trihydrát oxidu hlinitého. Nejběžnější pryskyřice používané v BMC jsou různé nenasycené polyesterové pryskyřice, jako jsou polyester, vyrobené z propylenglykolu a anhydridu kyseliny maleinové. Zavedením plniv do matrice dosáhneme vytvoření produktu s dostatečnou mechanickou pevností. Plniva, jako je například jíl, mastek, saze, mramorový prach, sklo, dřevěná moučka a kovy, se přidávají do polymeru v rozsahu od 10 do 50 hm. %. Zavedení skelných vláken do kompozitních materiálů vede k dobrým mechanickým vlastnostem, přičemž anorganická plniva snižují konečnou cenu produktu [26].

V závislosti na konečné aplikaci jsou BMC formulovány tak, aby bylo dosaženo rozměrové stálosti výrobků, odolnosti proti ohni a poškrábání, elektroizolační odolnosti, odolnosti proti korozi a skvrnám, vynikajících mechanických vlastností, nízkému smršťování a barevné stálosti. Jejich vynikající tokové vlastnosti, dielektrické vlastnosti a odolnost proti plamenu dělají tento termoset vhodným pro široké spektrum aplikací, které vyžadují přesnost v detailu a rozměrech [27].

3.1 Struktura a složení směsi

BMC je kompozitní materiál a má tři hlavní složky: organickou část (30 hm. %) a dva typy plniv (70 hm. %). Skleněná vlákna jsou vyztužující plniva, která se přidávají v množství 20 hm. % a uhličitan vápenatý (CaCO_3) se používá jako inertní plnivo, které plní prostor a snižuje náklady, přidává se v množství 50 hm. %. Organickou část tvoří nenasycená polyesterová pryskyřice, LPA a styren. Strukturu výrobku z BMC ukazuje obrázek 9 [28].



Obrázek 9. Struktura výrobku z BMC [25].

Hmotnostní zastoupení jednotlivých složek BMC je uvedeno v tabulce 5.

Tabulka 5. Typické složení BMC směsi [4].

Pryskyřice a přísady	Hmotnostní díly
Nenasycená polyesterová pryskyřice	100
Styren	10
Iniciátor	1
Inhibitor	Dle reaktivity a doby zatékání
Barevné pigmenty	Dle zbarvení
Plniva	80 - 210
Mazivo (vnitřní separátor)	2 - 5
Separátor	5
Zahušťovací složka (MgO)	1,5
Kompenzátor smrštění	20 - 45

3.1.1 Polyesterová matrice

Pryskyřice je jednou z nejdražších chemických látek používanou v BMC. Čistá polyesterová pryskyřice poskytuje vynikající povrchový profil a velmi vysoký lesk. Díky polyesterové pryskyřici má BMC dobrou odolnost proti creepu, což se projevuje v konečném použití [29].

Podrobněji jsou nenasyčené polyesterové pryskyřice popsány v kapitole 2.

3.1.2 CaCO₃ – plnivo

Uhličitan vápenatý je univerzální minerál. Částice CaCO₃ se přidávají kvůli snížení nákladů na materiál. Ale v některých aplikacích dochází přidávkem uhličitanu vápenatého ke zlepšení tepelných, mechanických a reologických vlastností. CaCO₃ je základní složkou barev, nátěrů, kaučuků, lepidel, tmelů a plastů. Vzhledem k jeho nízké ceně je nejpopulárnějším plnivem.

Uhličitan vápenatý je jedním z nejčastějších minerálů na zemi, který tvoří přibližně 4% vnější zemské kůry. Přírodní uhličitan vápenatý, který se vyskytuje ve formě vápence, křídly a mramoru, se liší ve stupni bělosti, velikosti částic, abrazi a neprůhlednosti. Všechny druhy přírodního CaCO₃ jsou vhodné pro výrobu plniva [30].

Uhličitan vápenatý je vnímán nejčastěji jako plnivo snižující cenu materiálu a smrštění, umožňuje dosažení hladkého, tvrdého a dobře upravovatelného povrchu výrobku a také zlepšuje zatékavost skleněných vláken. CaCO₃ má i schopnost zpomalovat hoření. V průběhu spalování, může uhličitan vápenatý zachytit chlorovodík, a tím může snížit korozivní působení kouře. Tento důležitý způsob snižování emisí chlorovodíku závisí na jemném rozdělení uhličitanu vápenatého a jeho adekvátní disperzi [4, 33].

CaCO₃ se vyrábí suchým nebo mokřým mletím mramoru nebo vápencové rudy. Ruda se drtí a mele. Mokřý mletý produkt se mele ve formě suspenze, dále následuje flotace na odstranění nečistot, poté se filtruje a suší. Jemné částice mají průměrnou velikost v rozmezí od 1 do 4 μm. Hrubé částice mají velikost až do 15 μm [34].

Vysrážený CaCO₃ se vyrábí řízeným srážením z roztoku Ca(OH)₂ s CO₂. Produktem jsou jemné částice o rozměrech 0,05-0,2 μm. Tyto ultra jemné materiály zakomponované v UP matrici mají částečně ztužující charakter, zvyšují houževnatost, tepelnou odolnost a rozměrovou stálost. Mechanické vlastnosti dodané kompozitu se zvyšují s rostoucím povrchem částic plniva. Mezní hodnota specifického povrchu je okolo 6 m²/g, poté z důvodu interakcí mezi částicemi dochází k aglomeraci částic, které mechanické vlastnosti snižují [10, 18].

3.1.3 Skelná vlákna – výztuž

Skelná vlákna jsou používána jako vyztužující materiál pro kompozity. Vzhledem k jejich nízkým materiálovým nákladům ve srovnání s aramidovými a uhlíkovými vlákny jsou skelná vlákna nejpoužívanější výztuží do kompozitních materiálů. Do BMC se používají

krátká skelná vlákna o délce 6-12 mm, která se vyrábí řezáním kontinuálních vláken nebo se vyrábí přímo jako krátká vlákna [14, 31].

Většina vláken používaných v kompozitech jsou E-skla (elektrická), což pro optimální účinek vyžaduje titaničitanový nebo silanový povlak a maleinanhydrid nebo kyselinu akrylovou, jako vazebné činidlo ke spojování vláken s pryskyřicí. Největší výhodou kompozitů se skelnými vlákny, zejména těch s E-sklem, je poměrně dobrá pevnost v tahu s nízkými náklady na materiály [14, 35].

3.1.4 Low-Profile additive

Při vytvrzování nenasyčených polyesterových pryskyřic dochází k 5-12 %-nímu smrštění, což způsobuje deformaci povrchu, jako je zvlnění a praskliny, zvláště u kompozitů vyztužených vlákny. Proto se do BMC přidávají aditiva snižující smrštění při vytvrzování (Low-Profile additive – LPA). Přidávají se v množství 8-16 hm. %. [25, 28, 36].

LPA vykazují 4-10 %-ní redukci smršťování, ke kterému dochází při polymeraci (vytvrzování) ve formě a vykazují redukci tepelného smršťování, ke kterému dochází při chlazení mimo formu [37].

Termoplastické LPA přísady kompatibilní s UP pryskyřicemi jsou polyvinylacetát, termoplastický polyester, akryláty, styrenové kopolymery, polyetylen, polyvinylchlorid a jeho kopolymery a polykaprolaktony [36].

3.1.5 Separátor – release agent

Stearát vápenatý a stearát zinečnatý jsou nejpoužívanějšími separátory. Stearát zinečnatý může snížit lesk konečného výrobku.

Při nízkých teplotách mohou být použity jako činidla k uvolňování z formy například rafinované sójové oleje nebo vosky [36].

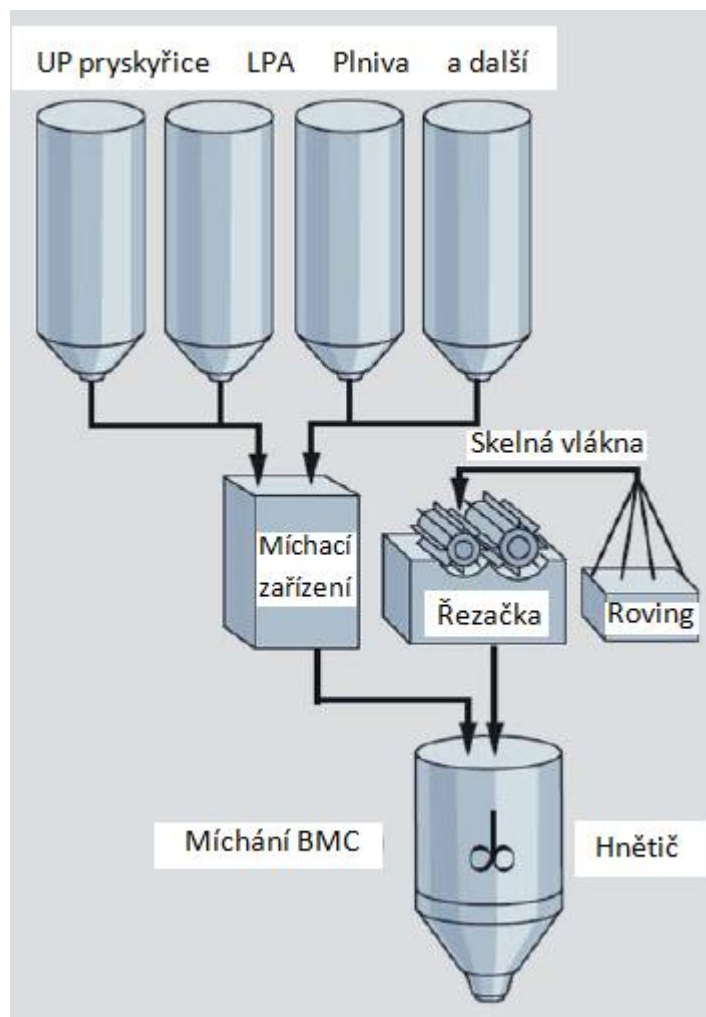
3.1.6 Zahušťovací složka

Průběh zrání ovlivňuje zahušťovací činidlo, kterým je MgO, případně $Mg(OH)_2$, reagující s polyesterovou pryskyřicí. Doba zrání nastává po hnětení, kdy je polotovar přesunut do skladů, kde probíhá zrání. Obsažený hořčík je schopen vázat atomy kyslíku, které jsou v polyesterové pryskyřici a vodě vzniklé při polykondenzaci. Základní reakcí je vazba iontu hořčíku se dvěma konci řetězce, při kterém dochází k prodloužení řetězce nárůstu viskozity.

Důležitým parametrem je také teplota, která dokáže při zvýšení reakci urychlit, ale zrání většinou probíhá při normální teplotě. Doba zrání trvá 1 až 7 dní, výsledkem je dobře zpracovatelná BMC směs s vhodnou viskozitou připravená na další zpracování, která se před transportem balí do fólie nepropouštějící styren [4].

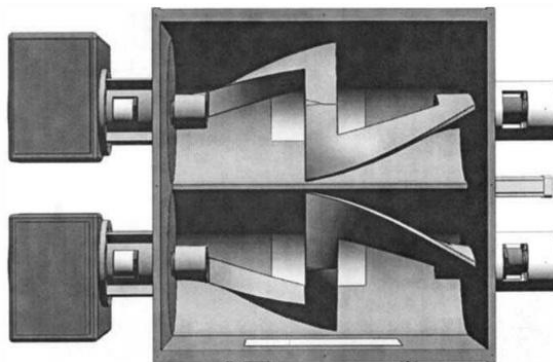
3.2 Výroba BMC

BMC je vyráběn ve dvou krocích výrobního procesu. Prvním krokem je příprava pasty BMC. BMC pasta se skládá z nenasycené polyesterové pryskyřice (UP), anorganických plniv, LPA a iniciátoru, ale také separačního činidla, zahušťovadla, popř. pigmentové pasty, v případě barevné směsi. Tato směs se míchá po dobu asi jedné hodiny. Druhý krok je tvořen začleněním skelných vláken [27].



Obrázek 10. Výroba BMC [31].

Pak se tato směs umístí do Z-lopátkového mixéru pro homogenizování, to netrvá příliš dlouho, protože hnětením dochází k poškozování a lámání skelných vláken, což může znamenat zhoršení mechanických vlastností výrobku. Schéma výroby BMC je znázorněno na obrázku 10 [38].



Obrázek 11. Z-lopátkový mixér [39].

3.3 Zpracování BMC

BMC jsou obvykle lisované do formy a za zvýšené teploty, při které dochází k síťovací reakci, tvar konečného výrobku je dán tvarem formy. Lisovací teploty pro BMC jsou 135 až 149 °C.

Pro vytvrzovací reakci mají význam dvě skutečnosti: vysoká exotermní reakce a citlivost rychlosti reakce na teplotu, a dále poměrně nízká tepelná vodivost nevytvrzené a vytvrzené pryskyřice. V důsledku vysokého množství uvolněného tepla během reakce spojené s nízkou tepelnou vodivostí dochází k velkému zvýšení teploty a to zejména uprostřed kompozitu a dochází k prudkému teplotnímu gradientu v celém materiálu. Tyto skutečnosti jsou obecně odpovědné za změny barvy a degradaci kompozitu, stejně jako za deformaci výlisku. Nadměrné teplo může být extrahováno z kompozitu nebo formy v průběhu vytvrzování buď změnou teploty formy, což je možné měnit v průběhu procesu nebo změnou tepelného výkonu mezi formou a topným systémem, změnou součinitele přestupu tepla povrchu. Vliv provozních podmínek na proces vytvrzování je velmi důležitý a nepatrná změna teploty může narušit vlastnosti konečného materiálu [32, 40].

3.4 Využití BMC

BMC se často používá ve výrobě kompozitních materiálů pro použití v automobilovém průmyslu, přepravě, stavebnictví, civilní infrastruktuře, v leteckém a vojenském průmyslu. Ve světě je roční míra spotřeby více než 20 000 tun ročně [27].

4 HOUŽEVNATOST

Houževnatost je schopnost materiálu odolávat bez porušení velkým napětím. Houževnatost udává odolnost materiálu proti křehkému lomu. Křehký lom je nebezpečným druhem porušení, protože při malé spotřebě energie a nepatrné tvárné deformaci se šíří velkou rychlostí. Vznik křehkého lomu závisí na faktorech, kde nejvýznamnější je nízká teplota, rychlost zatěžování, tloušťka konstrukce, přítomnost vrubu, výskyt vad nebo i jakost materiálu. Měřítkem houževnatosti bývá nejčastěji práce spotřebovaná na deformaci a porušení [17].

4.1 Měření houževnatosti

Namáháním tělesa rázem neboli silou koncentrovanou do krátké doby se provádí zkoušky rázové a vrubové houževnatosti. Tyto zkoušky souvisí s deformačními vlastnostmi materiálu, jejich schopností rychle absorbovat energii, deformovat se určitou rychlostí.

Rázové zkoušky se většinou provádí v ohybu, ale mohou se provádět také v tahu, tlaku a krutu. Energie pro deformaci rázem se získává pomocí padacího závaží nebo kyvadlovým pohybem kladiva [43].

Rozlišujeme tři druhy metod zkoušky rázové a vrubové houževnatosti, metoda Charpy, kdy je zkušební těleso umístěno na dvou podpěrách a přeráží se kladivem uprostřed, více k této metodě je napsáno v kapitole 5.2. Při metodě Izod má zkušební těleso tvar trámce, který je na jednom konci pevně upnutý a na druhém se přeráží. Metodou Dynstat se zkouší tělesa malých rozměrů, například z hotových výrobků.

Vrubová houževnatost se měří na zkušebních tělesech opatřených vrubem, používá se půlkruhový, U a V vrub. Účel úpravy zkušebního tělesa vrubem je, aby lom proběhl uprostřed a kolmo na podélnou osu vzorku.

Rázové zkoušky pádem se stanovují tak, že na zkušební těleso padá volně ocelová kulička (nebo padací čínidlo), jejichž hmotnost lze navyšovat závažím. Hledá se taková zátěž, při které dojde ke zlomení alespoň 50 % všech zkušebních vzorků.

Rázové zkoušky tahem se provádí u materiálů s vysokou houževnatostí, u kterých během ohybových zkoušek nedojde ke zlomení, ale pouze k prohnutí. Jako zkušební tělesa se používají oboustranné lopatky s různou délkou pracovní části, tvarem podobné lopatkám k měření tahových vlastností [17, 43].

4.2 Houževnatost termoseťů

Struktura termosetických polymerů má jednu nežádoucí vlastnost, čímž je relativně křehký materiál se špatnou odolností proti tvorbě trhlin a jejich růstu [22].

Možnosti zvýšení houževnatosti materiálů mohou být změna plniva, výztuže nebo modifikace polymerní matrice.

Houževnatost, odolnost proti nárazu a celková tažnost nenasycených polyesterových pryskyřice je zlepšena začleněním elastomerní fáze do polymerní matrice. Elastomery mohou být začleněny do pryskyřice fyzikálními a chemickými metodami [41].

U fyzikální modifikace jsou pevné a kapalné kaučuky rozptýleny v pryskyřici pro zvýšení houževnatosti. Elastomery používané pro zlepšení houževnatosti by měly mít následující vlastnosti: hlavní část elastomeru by měla být termodynamicky neslučitelná s pryskyřicí; elastomery musí obsahovat dostatečné množství polárních skupin pro zvýšení rozpustnosti v pryskyřici; pokud jsou použity výztužné materiály, polární skupiny elastomerů by měly mít silnou afinitu k výztužnému materiálu; elastomery by měly mít relativně vysokou molekulovou hmotnost [41].

Chemické modifikace může být dosaženo buď pomocí dlouhých řetězců glykolu (dietylen-glykol) nebo dlouhých řetězců nasyčených dvojsytných kyselin (adipová nebo sebaková) pro syntézu [41].

Pevné kaučuky používané k modifikaci nenasycených polyesterových pryskyřic jsou 1,2-polybutadien, 1,4-polybutadien, styren-butadienový kaučuk, butadien-akrylonitrilový kaučuk s aminovými koncovými skupinami, přírodní kaučuk, halogenovaný butyl kaučuk, chlorsulfonované polyolefiny, měkčený polyvinylchlorid [41].

Kaučuky s funkčními skupinami byly testovány ve směsích nenasycených polyesterů s ohledem na zlepšení mechanických vlastností. Zejména funkční kaučuky, jako je například polybutadien zakončený hydroxy skupinou, zoxidovaný přírodní kaučuk, přírodní kaučuk zakončený hydroxy skupinou a maleátovaný (maleinizovaný) nitril kaučuk. Maleinanhydridem roubovaný nitril kaučuk byl nejlepší ze všech testovaných kaučuků. Došlo ke zlepšení houževnatosti, odolnosti proti nárazu a pevnost v tahu, aniž by došlo ke zhoršení jiných vlastností [8].

5 METODY HODNOCENÍ KOMPOZITŮ

5.1 Dynamická mechanická analýza

Dynamická mechanická analýza (DMA) patří mezi termické analýzy. DMA je důležitá technika pro měření mechanických a viskoelastických vlastností pro materiály jako jsou termoplasty, termosety, elastomery, keramika a kovy [44].

DMA je schopná charakterizovat a interpretovat mechanické chování materiálu, a díky tomu se řadí k nejcitlivějším technikám. Tato metoda je založena na sledování viskoelastické odezvy materiálu podrobeného malému oscilačnímu napětí. Dokáže viskoelastickou odezvu materiálu rozdělit na dvě komponenty modulu – reálnou část prezentovanou elastickým modulem E' a imaginární část E'' , představující útlumovou nebo viskozitní složku. Celkový modul E^* je roven součtu obou složek:

$$E^*(\omega) = E' + E''$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

Kde δ je fázový úhel, o který se deformace zpožďuje za vyvozeným napětím $(0, \frac{\pi}{2})$.

Rozdělení modulu do dvou komponent popisuje dva nezávislé procesy uvnitř materiálu – elasticitu (vratná složka) a viskozitu (ztrátová, disipační energie).

Zkušební zařízení se skládá ze dvou vyvážených rovnoběžných ramen, která jsou uložena na speciálních torzních pružinách. Do speciálního držáku, který je umístěn mezi rameny, se upíná vzorek, který vytváří rezonanční systém. Rezonančním systémem je myšlena rezonanční frekvence závislá na modulu a geometrii vzorku. Zařízení je umístěno v temperovaném prostředí, to umožňuje měřit v širokém rozsahu teplot, obvykle od -150 do 500 °C, ale také při jedné konstantní teplotě.

Deformace vzorku je způsobena dvěma protichůdnými momenty stejné velikosti, působící na protilehlé konce vzorku upnutého do svorek.

Tato metoda poskytuje základní údaje o mechanických vlastnostech, které mají přímý vztah ke zpracování a použitelnosti výrobku, díky tomu, že pomocí této metody můžeme charakterizovat materiál závislostí modulu a ztrátového úhlu na teplotě, popřípadě na čase. Dynamickou mechanickou analýzou můžeme stanovit teplotu skelného přechodu, bod

měknutí a tání, mechanické ztráty v materiálu, tečení metodou creep, stupeň krystalizace, míru orientace, bod zesíťování, stárnutí materiálu a jiné [45].

5.2 Rázová houževnatost

Rázová houževnatost patří mezi dynamické zkoušky. Rázová houževnatost je definována jako kinetická energie kyvadlového rázového kladiva potřebná k přeražení zkušební tělesa vztahovaná na původní plochu příčného průřezu [43].

Při přeražení zkušební tělesa rázovým kyvadlem mohou nastat 4 případy přeražení vzorku: úplné přeražení, kdy je zkušební těleso rozděleno na dva nebo více kusů; kloubové přeražení, kdy obě části zkušební tělesa drží pohromadě tenkou obvodovou vrstvou v podobě kloubu bez zbytkové tuhosti; částečné přeražení, je tzv. neúplné přeražení, které neodpovídá definici kloubového přeražení a posledním případem je případ, kdy nedojde k přeražení zkušební tělesa, je pouze ohnuto a protlačeno mezi podpěrami.

Rázová houževnatost Charpy zkušebních těles bez vrubu se vypočítá dle vzorce:

$$a_{cu} = \frac{W}{h \cdot b} [J \cdot m^{-2}]$$

kde W je energie spotřebovaná k přeražení zkušební vzorku [J], h je tloušťka zkušební tělesa [m] a b je šířka zkušební tělesa [m] [48].

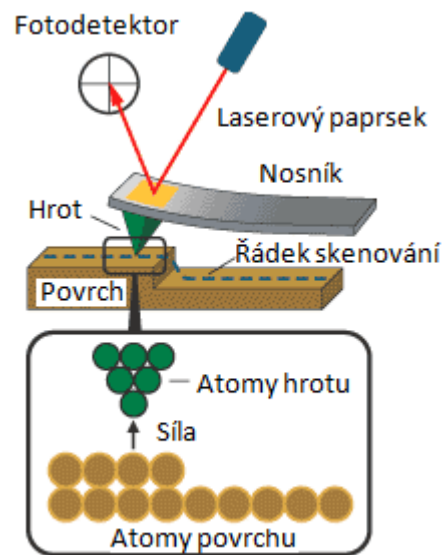
5.3 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM – Atomic Force Microscopy) je mikroskopická technika používaná k trojrozměrnému zobrazování povrchů. Obraz povrchu se sestavuje postupně, bod po bodu. Tato metoda dosahuje velmi vysokého rozlišení, je schopná zobrazovat i atomy. AFM se používá nejen k zobrazování, ale také k tvorbě struktur nebo zpracování povrchů v nanometrové oblasti.

Základem AFM je ostrý hrot, který je upevněn na ohebném nosníku. K detekci slouží vzájemná meziatomová přitažlivost, detekuje se pohyb zkoumacího hrotu při průchodu nad vzorkem. Hrot a vzorek na sebe působí Van der Waalsovou a elektrostatickou silou.

AFM mikroskop se skládá z fotodetektoru, laseru, skeneru a nosníku s hrotem. Schéma takového mikroskopu je zobrazeno na obrázku 12. Pro pohybování hrotem se používají piezoelektrické skenery, schopné realizovat pohyby menší než desetina nanometru. Pro

udržení přesné polohy hrotu se staví AFM mikroskopy mechanicky velmi pevné a jsou umístěny na antivibračních stolech [46].



Obrázek 12. Schéma AFM mikroskopu [47].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 MATERIÁL A EXPERIMENTÁLNÍ TECHNIKA

6.1 Použité materiály

6.1.1 Polyesterová pryskyřice E-96, E-90

Pryskyřice E-96 je maleinová nenasycená polyesterová pryskyřice pro výrobu SMC/BMC. Vykazuje velmi dobrou smáčivost, proto může být ve směsi použit vysoký podíl plniv a výztuže. Má vysokou reaktivitu a viskozitu. Byla použita pryskyřice od firmy Erco (viz. příloha I).

Pryskyřice E-90 je ortoftalová nenasycená polyesterová pryskyřice určená pro výrobu SMC/BMC. Má nižší viskozitu než E-96.

6.1.2 Kaučuky

Jako modifikátory houževnatosti matrice byly použity HNBR THERBAN LT 2007, NANO kaučuk NANOPRENE B M75OH UP a NBR KRYNAC 4975 F, jejichž vlastnosti, které byly zjištěny z technických listů materiálů, jsou uvedeny v tabulce 6. Technické listy jsou přílohou diplomové práce (viz. příloha II, III, IV).

6.1.2.1 Nanoprenový kaučuk – NANOPRENE B M75OH UP

Nanoprenové mikrogely se skládají z nano organických částic a mohou být použity pro zlepšení vlastností elastomeru a termoplastických materiálů. Nanopren obsahuje předsíťované částice kaučuku, které se vyrábějí ve firmě Lanxess patentovaným emulzním procesem. Je možné dosáhnout různých podmínek v průběhu syntézy, například pokud jde o stupeň zesíťení (teplota skelného přechodu) nebo polarita částic v závislosti na požadované aplikaci. S průměry částic v rozmezí od 40 nm do 200 nm, má nanopren velkou specifickou povrchovou plochu, to vede ke zlepšení distribuce do polymerní matrice [42].

6.1.2.2 Hydrogenovaný nitril kaučuk – HNBR THERBAN LT 2007

HNBR je velmi houževnatý, má vysokou mechanickou pevnost, odolnost proti oděru a odolnost proti únavě za opakovaného ohybu. Cena hydrogenovaného nitril kaučuku je poměrně vysoká [19, 23].

6.1.2.3 Butadien-akrylonitrilový kaučuk – NBR KRYNAC 4975 F

NBR, vysoce polární elastomer, je kopolymer butadienu a akrylonitrilu. Koncentrace akrylonitrilu leží obvykle mezi 18 až 45 %. Vyrábí se emulzní polymerací za tepla (hot NBR) nebo za studena (cold NBR). Převažují studené typy polymerované při teplotách kolem 5 °C [19, 20]

Tabulka 6. Vlastnosti použitých kaučuků.

Vlastnosti	HNBR Therban LT 2007	NANOPRENE B M75OH UP	NBR Krynac 4975 F
Viskozita Mooney ML (1+4) 100 °C	74 ± 10	-	75 ± 10
Obsah akrylonitrilu [hm. %]	21 ± 1,5	-	48,5 ± 1,5
Těkavé látky [hm. %]	≤ 0,5	-	≤ 0,5
Specifická hmotnost [g/cm ³]	0,96	0,94	1,01
Celkový obsah popela [hm. %]	≤ 0,5	-	≤ 0,7
Teplota skelného přechodu T _g [°C]	-	-75 ± 5	-



Obrázek 13. Detail použitých kaučuků, zleva HNBR, NANOPRENE B a NBR.

6.1.3 Další přísady

LPA – aditivum zabraňující smrštění, jedná se o PMMA rozpuštěný ve styrenu. Bylo použito LPA od firmy Erco (viz. příloha V).

TBPB – terc-butyl peroxybenzoát. Používá se jako iniciátor radikálových polymeračních reakcí [49].

BYK-P 9065 – kombinace povrchově aktivních látek a polymerů, slouží jako separátor pro uvolnění vylisku z formy (viz. příloha VI).

MgO (LUVATOL MK 35) – přísada sloužící k zahušťování BMC.

BYK 9076 – bezrozpuštědlové aditivum zajišťující lepší smáčení a dispergaci plniv, pigmentů a vyztužujících vláken na bázi alkylamoniové soli o vysoké molekulové hmotnosti (viz. příloha VII).

BHT – dibutyl hydroxytoluen, použit jako inhibitor reakce.

CaCO₃ – jemný prášek bílé barvy sloužící jako plnivo pro mnoho aplikací. Velikost částic 2 μm.

Skelná vlákna – použita skelná stříž o délce 6 mm.



Obrázek 14. Skelná vlákna pro BMC.

6.2 Příprava zkušebních vzorků

6.2.1 Rozpuštění kaučuků

Příprava modifikujících kaučuků byl zdlouhavý proces. Nejprve byl kaučuk nařezán na malé části (navážka kaučuku 25 g), které se nechaly 24 hodin botnat ve 100 ml styrenu v uzavřené baňce, kvůli úniku styrenu. Po nabotnění byl kaučuku míchán pomocí elektric-

kého míchadla. Z důvodu vysoké viskozity – NBR a HNBR, která způsobovala obtíže při míchání, bylo třeba přidat ještě 25 ml styrenu. Do NANOPRENE B kaučuku nebylo třeba dalšího přídavku styrenu z důvodu jeho částicové konzistence. U kaučuků NBR a HNBR docházelo kvůli vysoké viskozitě k namotávání směsi na vřeteno míchadla, takže bylo míchadlo zapínáno v krátkých intervalech po dobu 72 hodin.



Obrázek 15. Míchání kaučuku a detail baňky při míchání.

6.2.2 Míchání směsí pryskyřice bez plniv a výztuže

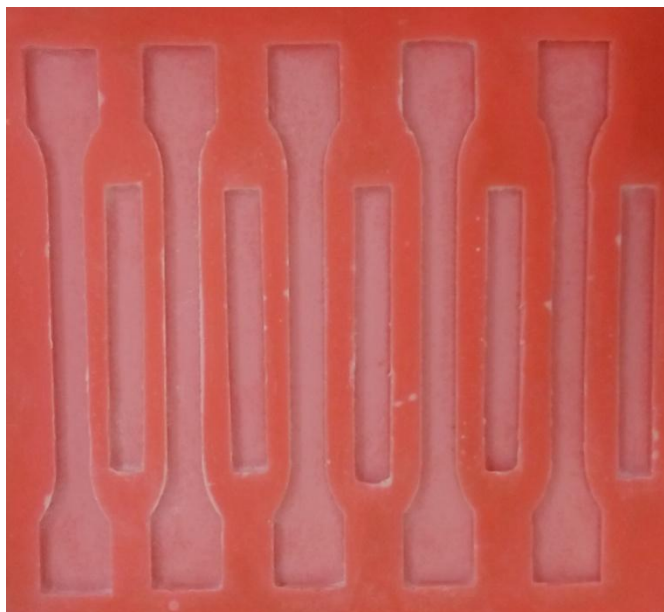
K ověření účinku modifikujících kaučuků na vlastnosti samotné polymerní matrice byly namíchány tzv. výchozí směsi, popis směsí je uveden v tabulce 7. Jako základní složka matrice byla použita nenasycená polyesterová pryskyřice. Nejdříve byla vyrobena receptura 1, u které byla použita polyesterová pryskyřice E-90. Důvodem použití pryskyřice E-90 byla nižší viskozita pryskyřice ve srovnání s pryskyřicí E-96, při míchání směsi by tudíž mělo dojít k menší tvorbě bublin, než se tvořilo s pryskyřicí E-96. Bohužel i přes odsávání bublinek na rotační vývěvě se při míchání s pryskyřicí E-90 tvořily bubliny. Tudíž byl u dalších výchozích směsí použit přípravek proti pěnění TEGO Airex 990. Do receptury 4 byl do základní matrice přidán hydrogenovaný nitril kaučuk (HNBR). V receptuře 5 bylo použito aditivum LPA.

Tabulka 7. Výchozí směsi (pryskyřice bez plniva a výztuže).

Pří sada	Rec. 1 [g]	Rec. 2 [g]	Rec. 3 [g]	Rec. 4 [g]	Rec. 5 [g]
Pryskyřice E-90	100,0	-	-	-	-
Pryskyřice E-96	-	100,0	100,0	82,2	60,1
Urychlovač	0,25	0,26	0,27	0,27	0,25
Peroxid K₁	1,0	1,2	0,9	1,0	1,1
Airex 990	-	1,1	1,1	1,1	1,1
HNBR	-	-	-	20,2	-
LPA	-	-	-	-	39,9

6.2.2.1 Postup míchání

Dle receptur 1-5 výchozích směsí byly přísady smíchány, nejdříve byla smíchána pryskyřice s urychlovačem, jelikož peroxid nesmí přijít do přímého kontaktu s urychlovačem, ten totiž rozkládá peroxid a hrozí nebezpečí výbuchu. Poté po důkladném promíchání byl přidán peroxid K₁ a přípravek proti pění. Do receptury 4 byl přidán HNBR, který byl nejdříve rozpuštěn ve styrenu. Následně byly receptury 1-5 výchozích směsí nality do silikonové formy (obrázek 16), která byla předem naseparována práškovým separátorem pro usnadnění vyjmutí vytvrzené pryskyřice z formy. Vytvrzování probíhalo při pokojové teplotě. Vzorokly byly následně dotvrzeny v sušárně při 100 °C po dobu 2 hodin. Avšak výsledné vzorky i přes odsávání a použití odpěňovacího přípravku obsahovaly vzduchové bubliny, které samozřejmě mohou zkreslit výsledné vlastnosti.



Obrázek 16. Silikonová forma.

6.2.3 Míchání směsí lisovacích hmot

Z důvodů neúspěšného pokusu přípravy vzorků odléváním samotných pryskyřic bylo přistoupeno k míchání směsí lisovacích hmot s plnivý a skelnou výztuží, které se dále zpracovávaly lisováním. Pomocí této technologie byly připraveny destičky, které měly rovnoměrný povrch, tloušťku, byly bez viditelných pórů a prasklin.

Míchání směsí probíhalo na míchacím zařízení – Brabender Plastograph s planetovou míchačkou.

Celkem bylo připraveno 20 BMC směsí lišící se složením.

6.2.3.1 Postup přípravy směsí

6.2.3.1.1 Příprava pasty BMC

Všechny přísady byly váženy na analytických vahách. Nejdříve byla smíchána pryskyřice s aditivem BYK 9076 a přemístěna do lopatkového míchacího zařízení s regulací otáček (obrázek 17). Po zhomogenizování byl přidán kaučuk s dalšími přísadami kromě CaCO_3 a skelných vláken, CaCO_3 bylo přidáno po dalším zhomogenizování směsi. Po zamíchání vznikla vysoce viskózní hmota, do které byly následně v hnětiči přidána skelná vlákna.



Obrázek 17. Míchací zařízení - Brabender Plastograph.

Po přidání CaCO_3 došlo ke zvýšení viskozity směsi, které je patrné z obrázku 18.



Obrázek 18. Míchání pasty před vmícháním CaCO_3 (vlevo) a po zamíchání CaCO_3 .

6.2.3.1.2 Hnětení BMC směsi

Hnětení směsi probíhalo v Z-lopátkovém mixeru, což je vodou chlazený hnětič s regulovatelnými otáčkami. Nejprve byla do hnětiče vložena předpřipravená BMC pasta a byla promíchána při nízkých otáčkách, aby došlo k rozmístění hmoty v prostoru hnětací komory. Po homogenizaci byla přidána skelná vlákna, což byla poslední fáze přípravy BMC, protože při míchání skelných vláken dochází k jejich destrukci. Po postupném zvyšování otáček byla uhnětena výsledná směs. Míchání pasty se skelnými vlákny bylo krátké (3 min), abychom minimalizovali destrukci a zhoršení výsledných mechanických vlastností výrobku.



Obrázek 19. Detail hnětiče při míchání směsi.



Obrázek 20. Detail BMC směsi po přimíchání skelných vláken.

6.2.3.2 Složení směsí

V tabulce 8 jsou zobrazeny receptury směsí s přidavkem kaučuků (HNBR, NANOPRENE B, NBR). Zpětně bylo dopočítáno, že obsah kaučukových částic ve směsi činil 9,3 hm. % (počítáno na celkovou směs).

Tabulka 8. Směsi s 9,3 hm. % HNBR, NANOPRENE B a NBR (počítáno na celkovou směs).

Přílada	Čistá směs [g]	Směsi s kaučukem [g]
Pryskyřice E-96	166,67	100
BYK 9076	0,83	0,83
9,3 hm. % kaučuku (HNBR, NANO, NBR)	-	66,67
TBPB	2,00	2,00
BYK 9065	3,67	3,67
MgO	0,83	0,83
BHT	0,17	0,17
CaCO₃	416,67	416,67
Skelné vlákno	125,00	125,00

Z literární rešerše je zřejmé, že efektivita kaučukových částic na zvýšení houževnatosti se pohybuje pouze v určité koncentrační oblasti, která je závislá na typu použitého kaučuku, velikosti částic a dalších parametrech. Bohužel se ukázalo, že toto dávkování 9,3 hm. % na celkovou směs bylo příliš vysoké jednak z hlediska přidávaného množství styrenu a i množství kaučuku. Na základě informací z literární rešerše bylo sníženo dávkování kaučuku a navrženo koncentrační rozpětí pro přípravu dalších vzorků od 1 do 5 hm. % kaučuku počítáno na pryskyřici (viz receptury směsí tabulka 9) [41].

Tabulka 9. Směsi s 1-5 hm. % kaučuku HNBR, NANOPRENE B, NBR (počítáno na pryskyřici).

Přísady	Čistá směs [g]	Směs s kaučukem [g]
Pryskyřice E-96	140,00	140,00
BYK 9076	0,83	0,83
1-5 hm. % kaučuku (HNBR, NANOPRENE B, NBR)	-	1,40; 2,80; 4,20; 5,60; 7,00
TBPB	2,00	2,00
BYK 9065	3,67	3,67
MgO	0,83	0,83
BHT	0,17	0,17
CaCO₃	416,67	416,67
Skelné vlákno	125,00	125,00

6.2.4 Lisování BMC směsí

Podmínky lisování jsou shrnuty v tabulce 10. Lisování probíhalo na hydraulickém lise. Pro lisování byla použita forma – rámeček, jejíž rozměry jsou také uvedeny v tabulce 10. Byly použity rámečky o dvou tloušťkách, jeden o tloušťce 2 mm, ze kterých byly připraveny vzorky na dynamickou mechanickou analýzu. Druhý rámeček o tloušťce 4 mm, ze kterého byly vylisované destičky použity na přípravu vzorků pro rázovou houževnatost a mikroskopii atomárních sil (AFM).

Tabulka 10. Podmínky lisování.

Rozměr formy	125x125x2 mm/125x125x4 mm
Navážka směsi	80 g/150 g
Teplota	140 °C
Lisovací tlak	přibližně 20 bar

Čas lisování	5 minut
--------------	---------

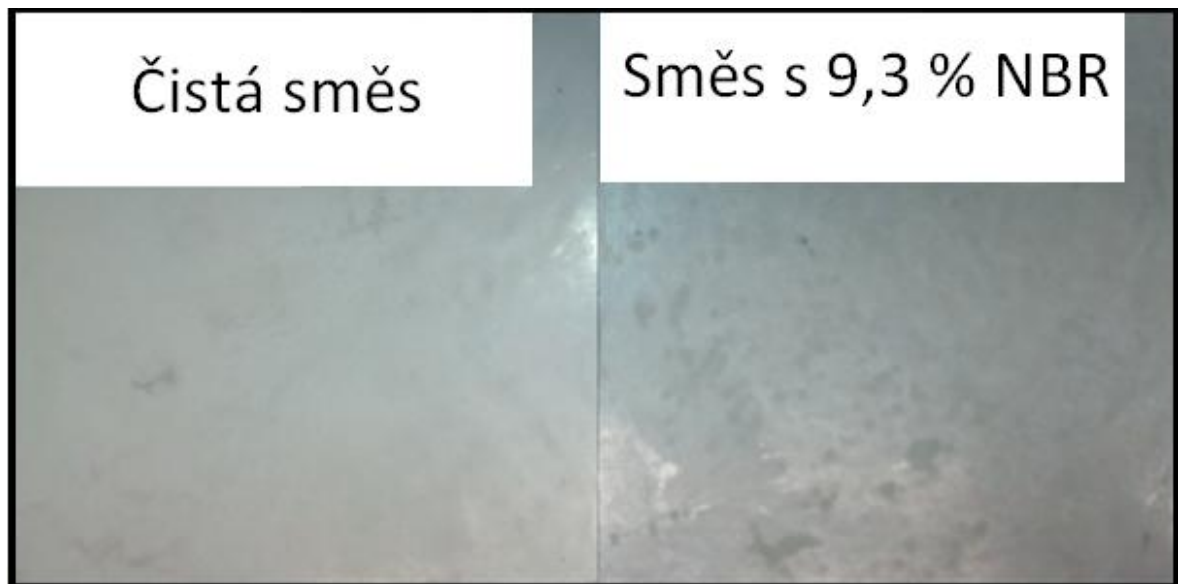
6.2.5 Dotvrzování

Z výsledků DMA bylo zřejmé, že v oblasti kolem 150 °C probíhají ve vzorcích nějaké změny (pík v grafu závislosti elastického modulu), proto bylo přistoupeno ještě k dotvrzení vylisovaných destiček a to po dobu 4 hodin při teplotě 120 °C v horkovzdušné sušárně. I když v průmyslové praxi k dotvrzování vylisovaných vzorků nedochází a lisování probíhá mnohem kratší dobu než 5 minut.

6.2.6 Příprava zkušebních vzorků

Z vylisovaných destiček byly nařezány vzorky na jednotlivé zkoušky dle normovaných rozměrů pomocí stolní pily s diamantovým kotoučem.

Vzhled destiček byl poměrně dobrý (viz. obrázek 21), ale mohlo dojít k mírnému znečištění směsi během přípravy na lisování z důvodu, že práce byla prováděna v laboratořích, ve kterých se zpracovávají gumárenské směsi se sazemi.



Obrázek 21. Vylisované a dotvrzené destičky čisté směsi (vlevo) a směsi s 9,3 hm. % NBR.

6.3 Použitá měřicí technika

6.3.1 Dynamická mechanická analýza

Pro měření byl použit přístroj dynamické mechanické analýzy DMA 1 Mettler Toledo.



Obrázek 22. Přístroj DMA [44].

Měření probíhalo v rozsahu 25-300 °C.

6.3.2 Rázová houževnatost metodou Charpy

Rázová houževnatost metodou Charpy byla provedena v souladu s normou ČSN EN ISO 179 – Plasty – Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy.

Byla provedena rázová houževnatost zkušebních těles bez vrubu, jedná se o rázovou houževnatost spotřebovanou k přeražení zkušebního tělesa bez vrubu vztažená na původní průřez zkušebního tělesa.

Zkušební těleso je umístěno na podpěrách a je přeraženo úderem rázového kyvadla. Směr nárazu je veden středem vzdáleností mezi podpěrami [48].

Měření bylo provedeno s 10 zkušebními vzorky z každé směsi. Výsledky byly zaznamenány do programu v počítači, na který byl přístroj napojen. Ze získaných výsledků byl následně vypracován graf.

Rozměr zkušebního tělesa: 80 x 10 x 4 mm (délka x šířka x tloušťka). Forma pro lisování měla tloušťku 4 mm, ale finální výlisek dosahoval tloušťky 5 mm. Rozpětí podpěr 62,5 mm. Při zkoušce byly všechny zkušební vzorky přeraženy úplně.



Obrázek 23. Přístroj pro měření rázové houževnatosti.

6.3.3 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil byla provedena pouze u dvou vzorků z časové náročnosti přípravy vzorků a měření. Byl použit vzorek čisté směsi a směsi s 5 hm. % HNBR.

Pomocí mikroskopu skenující sondou se zkoumala topografie a fyzikální vlastnosti povrchu. Před měřením byl vzorek leštěn pomocí brusných papírů s drsností 0,5 μm .

Byl použit mikroskop skenující sondou INTEGRA-Prima, od společnosti NT-MDT.

Tabulka 11. Parametry použité při AFM.

Měřicí mód	Semikontaktní
Prostředí pro měření vzorku	Vzduch (okolní atmosféra)
Teplota měření	Laboratorní (25 °C)

Použitá sonda pro AFM	NSG10 pro nekontaktní módy, výrobce NT-MDT
Rychlost skenování	Cca 0,7 Hz
Rozlišení obrázků	512 x 512 dpi
Skenovaná plocha	50 x 50 μm



Obrázek 24. Mikroskop skenující sondou [24].

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

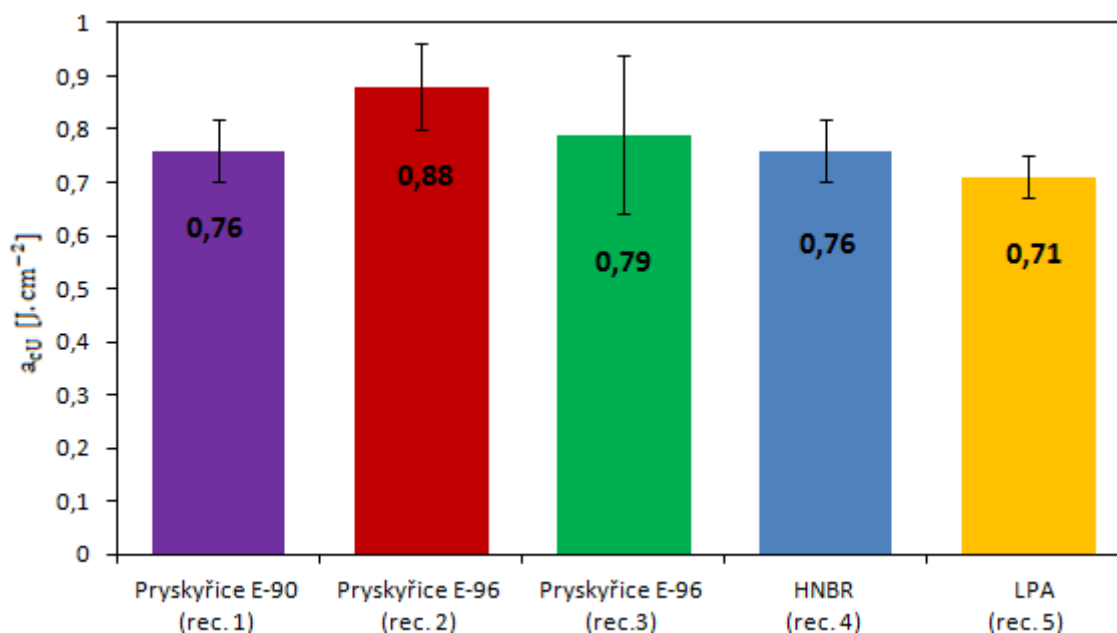
7.1 Zkouška rázové houževnatosti metodou Charpy

7.1.1 Výsledky rázové houževnatosti vzorků pryskyřic bez plniv a výztuží

Průměrné hodnoty rázové houževnatosti a směrodatná odchylka výchozích směsí jsou shrnuty v tabulce 12. Hodnoty jsou vyobrazeny v grafu níže.

Tabulka 12. Průměrné hodnoty rázové houževnatosti a směrodatná odchylka výchozích směsí (pryskyřice bez plniva a výztuže).

	Rec. 1	Rec. 2	Rec. 3	Rec. 4	Rec. 5
Průměr a_{cU} [$J \cdot cm^{-2}$]	0,76	0,88	0,79	0,76	0,71
Směrodatná odchylka	0,06	0,08	0,15	0,06	0,04



Obrázek 25. Rázová houževnatost výchozích směsí (receptur 1-5).

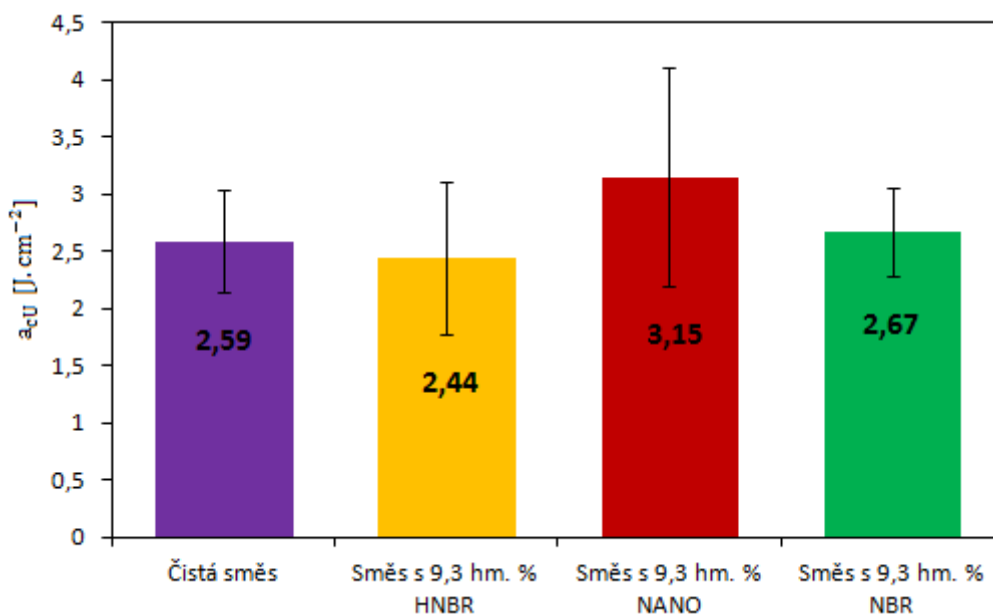
7.1.2 Výsledky rázové houževnatosti vzorků BMC směsí

7.1.2.1 Výsledky BMC směsí s obsahem 9,3 hm. % kaučuku

Průměrné hodnoty rázové houževnatosti a směrodatná odchylka pro čistou směs a směsi s 9,3 hm. % kaučuků (HNBR, NANOPRENE B, NBR) jsou shrnuty v tabulce 13. Hodnoty jsou vyobrazeny v grafu níže.

Tabulka 13. Průměrné hodnoty rázové houževnatosti a směrodatná odchylka pro čistou směs a směsi s 9,3 hm. % kaučuků (HNBR, NANOPRENE B, NBR).

	Čistá směs	9,3 hm. % HNBR	9,3 hm. % Nanoprene B	9,3 hm. % NBR
Průměr a_{cU} [J. cm ⁻²]	2,59	2,44	3,15	2,67
Směrodatná odchylka	0,45	0,67	0,96	0,38



Obrázek 26. Rázová houževnatost čisté směsi a směsí s 9,3 hm. % kaučuků (HNBR, NANOPRENE B, NBR).

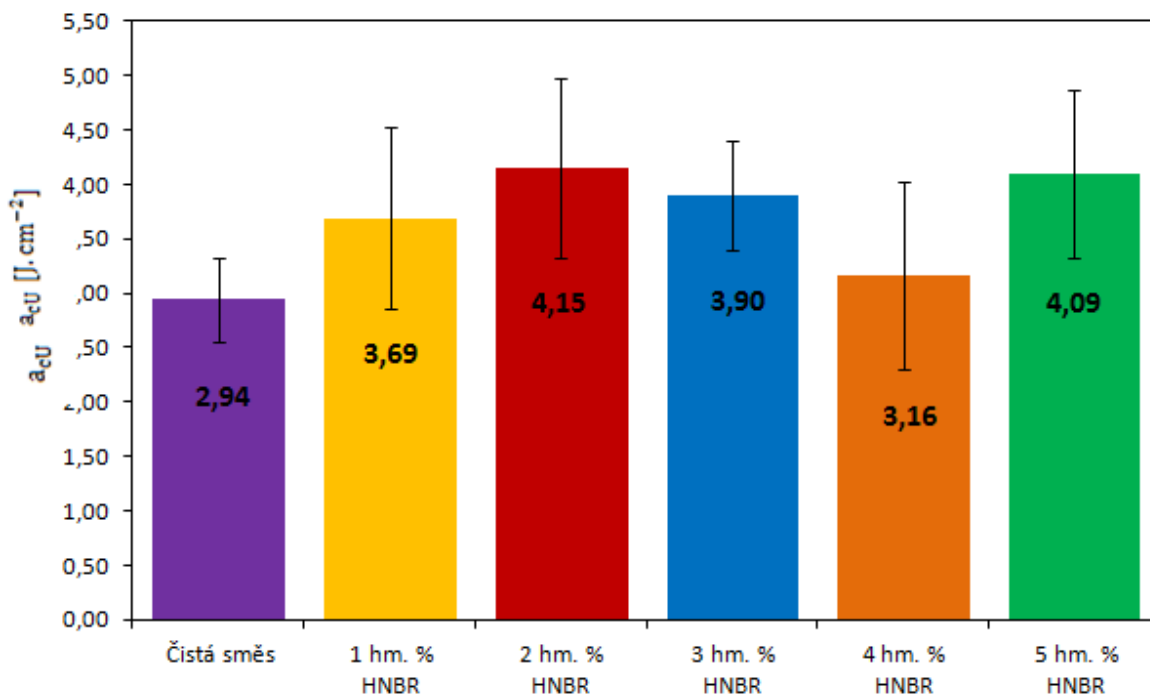
Rázová houževnatost čisté směsi a směsí s 9,3 hm. % kaučuků (HNBR, NANOPRENE B, NBR) je zobrazena na obrázku 26. Vidíme, že nejvyšší hodnotu měla směs s 9,3 hm. % NANOPRENE B kaučuku. Směs s 9,3 hm. % NBR měla velmi blízkou hodnotu se směsí čistou. Směs s 9,3 hm. % HNBR dosáhla hodnoty nižší než směs čistá. Z naměřených hodnot z důvodů vysokých směrodatných odchylek ale nejsou průkazné rozdíly v jednotlivých směsích. Proto byla zvolena jiná koncentrační oblast na základě dalšího prostudování literárních zdrojů. Uvádí se, že pouze malým přídavkem kaučukových směsí lze efektivně zvýšit houževnatost, aniž by se výrazně změnily jiné vlastnosti. Proto bylo sníženo dávkování na 1 až 5 hm. %. Výsledky rázové houževnatosti směsí s 9,3 hm. % kaučuků a 1-5 hm. % kaučuků nelze mezi sebou srovnávat, jelikož směsi obsahují rozdílné množství pryskyřice.

7.1.2.2 Výsledky BMC směsí s obsahem 1-5 hm. % kaučuku

Průměrné hodnoty rázové houževnatosti a směrodatná odchylka pro čistou směs a směsi s 1-5 hm. % kaučuků HNBR jsou shrnuty v tabulce 14. Hodnoty jsou vyobrazeny v grafu níže.

Tabulka 14. Průměrné hodnoty rázové houževnatosti a směrodatná odchylka pro čistou směs a směsi s 1-5 hm. % HNBR.

	Čistá směs	1 hm. % HNBR	2 hm. % HNBR	3 hm. % HNBR	4 hm. % HNBR	5 hm. % HNBR
Průměr a_{CU} [J. cm ⁻²]	2,94	3,69	4,15	3,90	3,16	4,09
Směrodatná odchylka	0,39	0,83	0,83	0,50	0,86	0,77



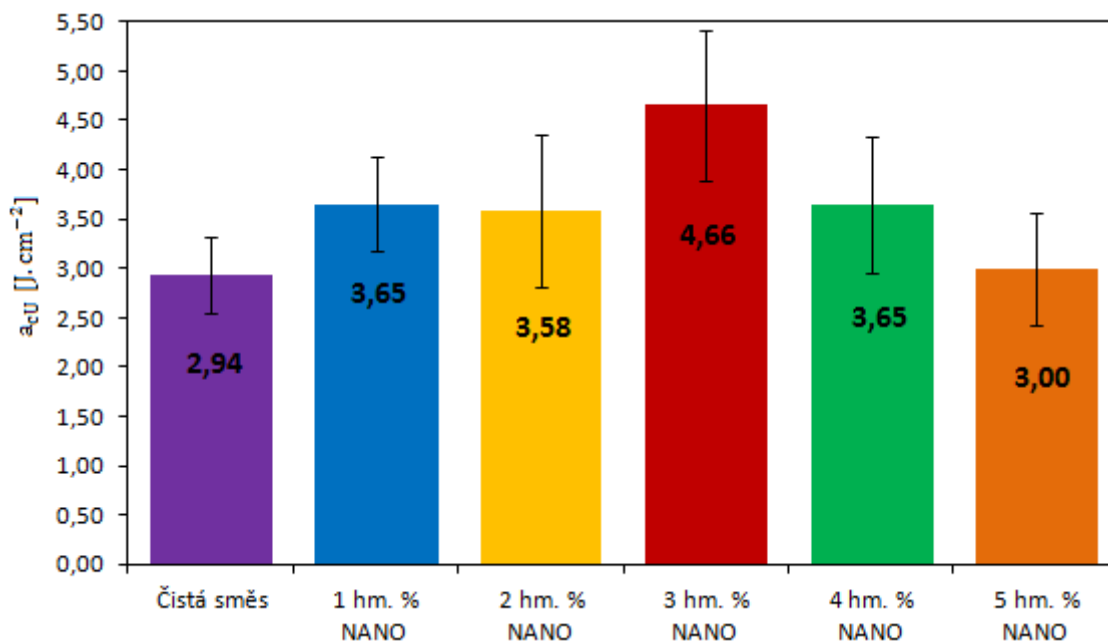
Obrázek 27. Rázová houževnatost čisté směsi a směsí s 1-5 hm. % HNBR.

V obrázku 27 jsou výsledné hodnoty rázové houževnatosti čisté směsi a směsí s 1-5 hm. % HNBR. Z výsledků tohoto měření je zřejmý vyšší rozdíl v houževnatosti mezi jednotlivými vzorky, i když hodnoty směrodatných odchylek jsou vysoké. Tomu se bohužel u takto plněných a vyztužených směsí nevyhneme. Všechny hodnoty směsí s 1-5 hm. % HNBR jsou vyšší než směs čistá. Nejvyšší hodnotu dosahovala směs s 2 hm. % HNBR, druhou nejvyšší hodnotu měla směs s 5 hm. % HNBR.

Průměrné hodnoty rázové houževnatosti a směrodatná odchylka pro čistou směs a směsí s 1-5 hm. % NANOPRENE B kaučuků jsou shrnuty v tabulce 15. Hodnoty jsou vyobrazeny v grafu níže.

Tabulka 15. Průměrné hodnoty rázové houževnatosti a směrodatná odchylka pro čistou směs a směsi s 1-5 hm. % NANOPRENE B.

	Čistá směs	1 hm. % Nanoprene B	2 hm. % Nanoprene B	3 hm. % Nanoprene B	4 hm. % Nanoprene B	5 hm. % Nanoprene B
Průměr a_{cU} [J. cm ⁻²]	2,94	3,65	3,58	4,66	3,65	3,00
Směrodatná odchylka	0,39	0,48	0,77	0,76	0,69	0,57



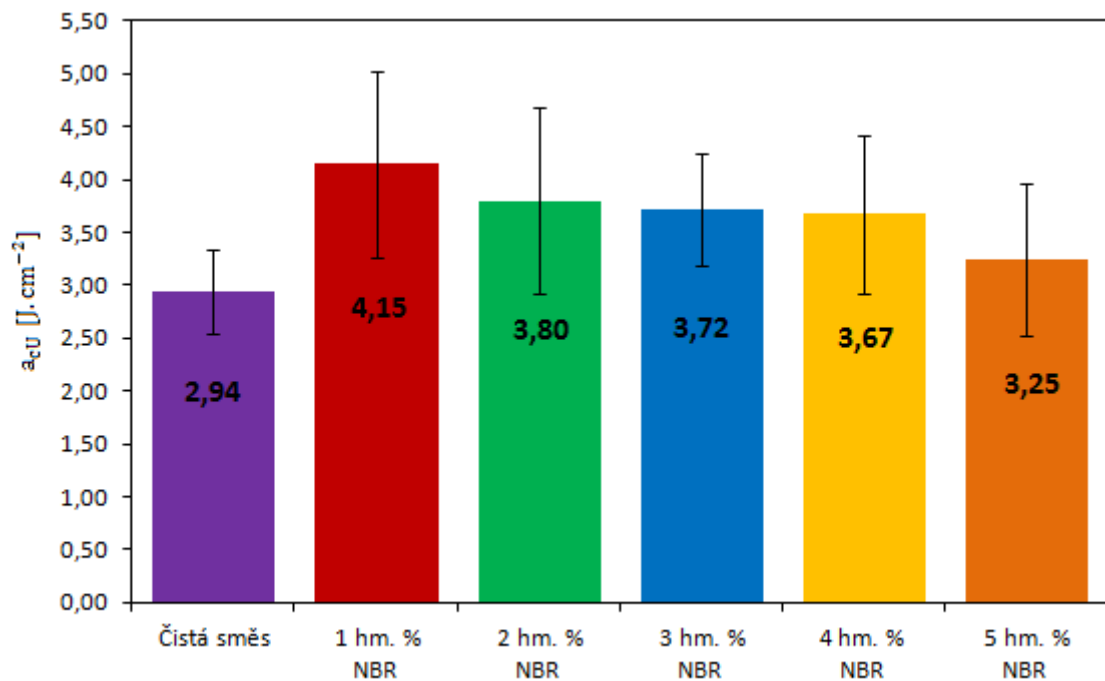
Obrázek 28. Rázová houževnatost čisté směsi a směsi s 1-5 hm. % NANOPRENE B.

Na obrázku 28 je rázová houževnatost čisté směsi a směsi s 1-5 hm. % NANOPRENE B. Všechny hodnoty směsi s 1-5 hm. % NANOPRENE B jsou vyšší než směs čistá. Nejvyšší hodnotu dosahovala směs s 3 hm. % NANOPRENE B kaučuku. Hodnoty s 1, 2 a 4 hm. % NANOPRENE B mají téměř stejnou hodnotu rázové houževnatosti, ta klesá v případě 5 hm. % NANOPRENE B.

Průměrné hodnoty rázové houževnatosti a směrodatná odchylka pro čistou směs a směsi s 1-5 hm. % NBR kaučuků jsou shrnuty v tabulce 16. Hodnoty jsou vyobrazeny v grafu níže.

Tabulka 16. Průměrné hodnoty rázové houževnatosti a směrodatná odchylka pro čistou směs a směsi s 1-5 hm. % NBR.

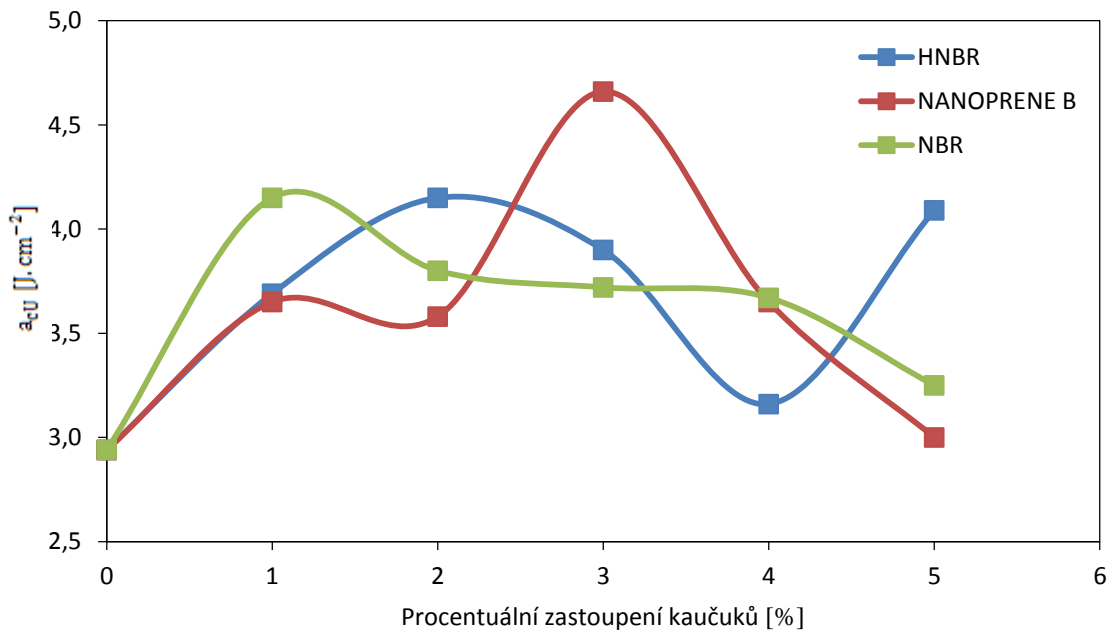
	Čistá směs	1 hm. % NBR	2 hm. % NBR	3 hm. % NBR	4 hm. % NBR	5 hm. % NBR
Průměr a_{cU} [J. cm⁻²]	2,94	4,15	3,80	3,72	3,67	3,25
Směrodatná odchylka	0,39	0,88	0,88	0,53	0,75	0,72



Obrázek 29. Rázová houževnatost čisté směsi a směsi s 1-5 hm. % NBR.

Porovnání rázové houževnatosti čisté směsi a směsi s 1-5 hm. % NBR je zobrazeno na obrázku 29. Nejvyšší hodnotu dosáhla směs s 1 hm. % NBR. Hodnoty směsi se 2, 3 a 4 hm.

% NBR se příliš nelišily. Nejnižší hodnoty dosáhla směs s 5 hm. % NBR, ale vůči čisté směsi, která měla hodnotu $2,94 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, měly všechny směsi hodnotu vyšší.



Obrázek 30. Srovnání rázové houževnatosti směsí s 1-5 hm. % kaučuky (HNBR, NANOPRENE B, NBR).

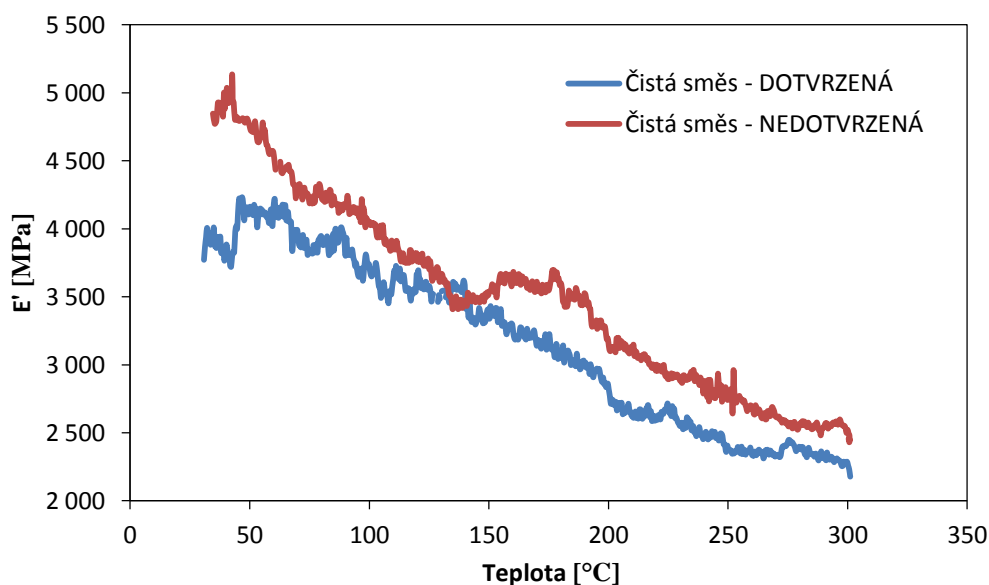
Na obrázku 30 je srovnání rázové houževnatosti směsí s 1-5 hm. % kaučuky (HNBR, NANOPRENE B, NBR), kde můžeme vidět, že nejvyšších hodnot u NANOPRENE B kaučuku je dosaženo při 3 hm. % zastoupení tohoto kaučuku. U kaučuku HNBR je nejvyšší hodnoty rázové houževnatosti dosaženo při zastoupení 2 hm. % tohoto kaučuku. U kaučuku NBR bylo nejvyšší hodnoty dosaženo při 1 hm. % zastoupení kaučuku.

Bylo očekáváno, že bude hodnota rázové houževnatosti stoupat s přibývajícím procentuálním zastoupením kaučuku v polymerní matici, po dosažení určitého maxima, různého pro různý druh kaučuku, začne opět klesat. Tento trend nelze ovšem potvrdit u všech druhů kaučuku. Klesající hodnotu rázové houževnatosti s rostoucí koncentrací kaučuku po dosažení maxima lze vysvětlit faktem, že s kaučukem je do systému přidáván i styren, ve kterém je kaučuk rozpuštěn, který snižuje houževnatost vytvrzené matrice. Z tohoto hlediska by bylo do budoucna dobré se zaměřit na způsob dispergace kaučukových částic bez přídavku styrenu, který houževnatost zhoršuje.

Ze třech typů použitých kaučuků se jeví NANOPRENE B jako nejefektivnější modifikátor houževnatosti. Při obsahu 3 hm. % dosáhl zvýšení houževnatosti z původních $2,94 \text{ J.cm}^{-2}$ na hodnotu $4,66 \text{ J.cm}^{-2}$.

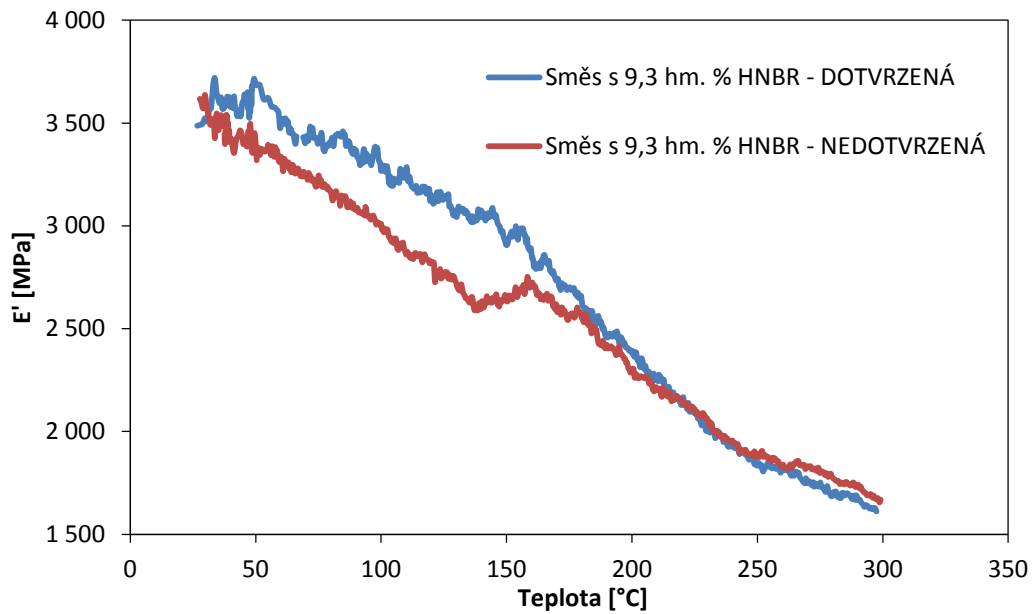
7.2 Dynamická mechanická analýza

7.2.1 Dynamická mechanická analýza BMC směsí s obsahem 9,3 hm. % kaučuku



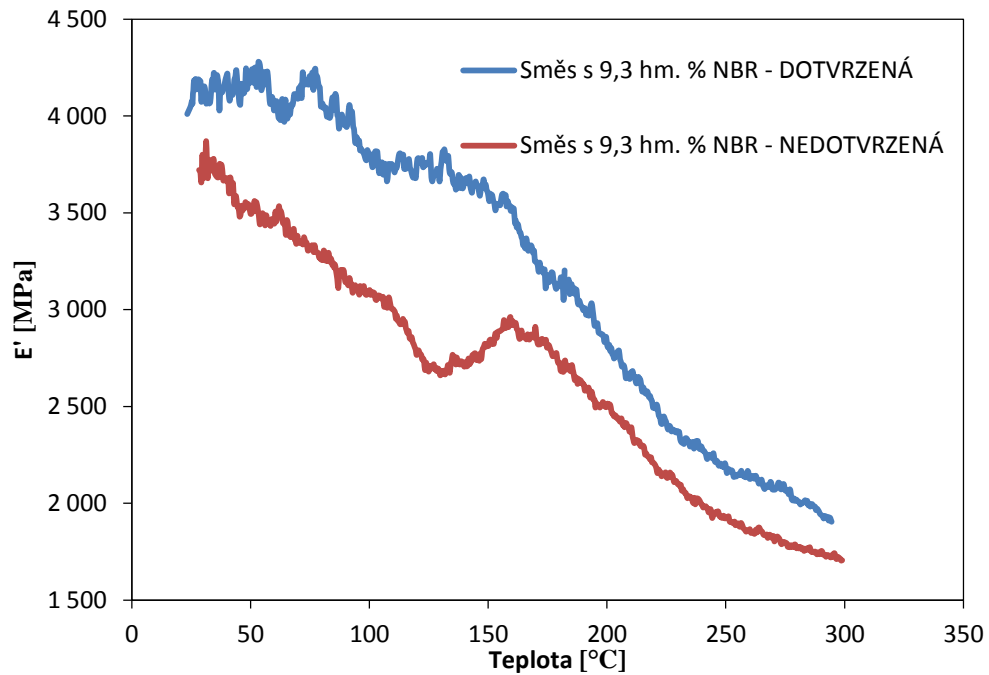
Obrázek 31. Závislost elastickeho modulu E' na teplotě pro čistou směs dotvrzenou a nedotvrzenou.

Na obrázku 31 je závislost elastickeho modulu na teplotě čisté směsi pro dotvrzenou a nedotvrzenou směs. Lze pozorovat, že směs, která byla dotvrzena, nevykazuje žádný pík, který se u nedotvrzené směsi objevuje při 173 °C . Hodnoty elastickeho modulu jsou u nedotvrzené směsi vyšší než u dotvrzené směsi, což ale může být způsobeno rozdílným průřezem vzorku. Vzorky byly řezány na kotoučové pile, na které není možno nařezat vzorky tak malých rozměrů se stejnou přesností.



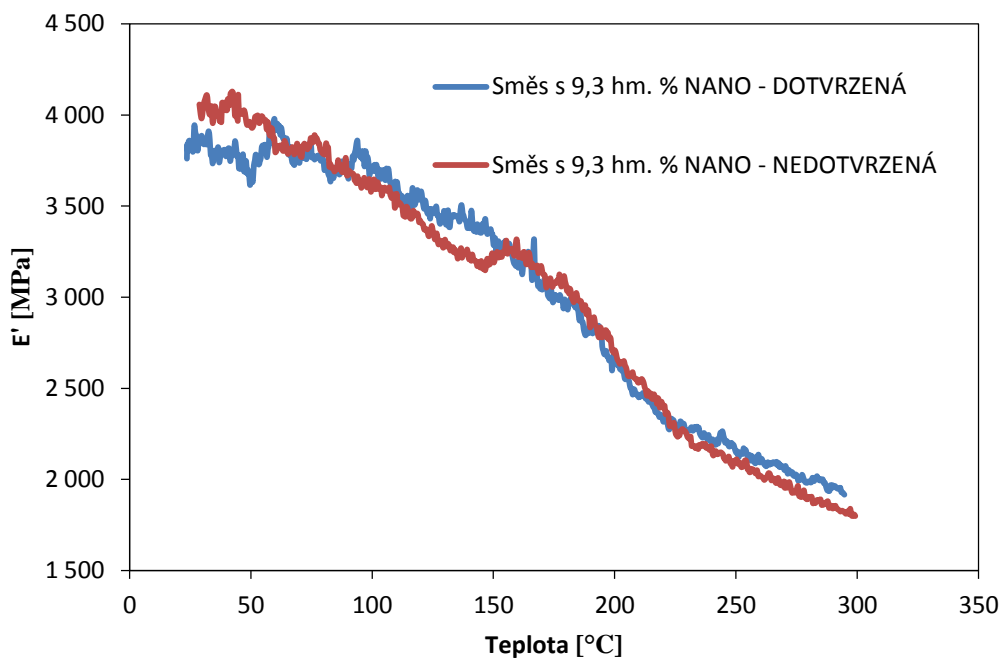
Obrázek 32. Závislost elastického modulu E' na teplotě pro směsi s 9,3 hm. % HNBR dotvrzenou a nedotvrzenou.

Obrázek 32 znázorňuje závislost elastického modulu na teplotě směsi s 9,3 hm. % HNBR pro dotvrzenou a nedotvrzenou směs. Lze pozorovat, že směs, která byla dotvrzená, nevykazuje žádný pík, který se u nedotvrzené směsi objevuje při 158 °C. Hodnoty elastického modulu jsou u dotvrzené směsi vyšší než u nedotvrzené směsi, tento trend se mění okolo teploty 220 °C, pravděpodobně později nastává degradace materiálu.



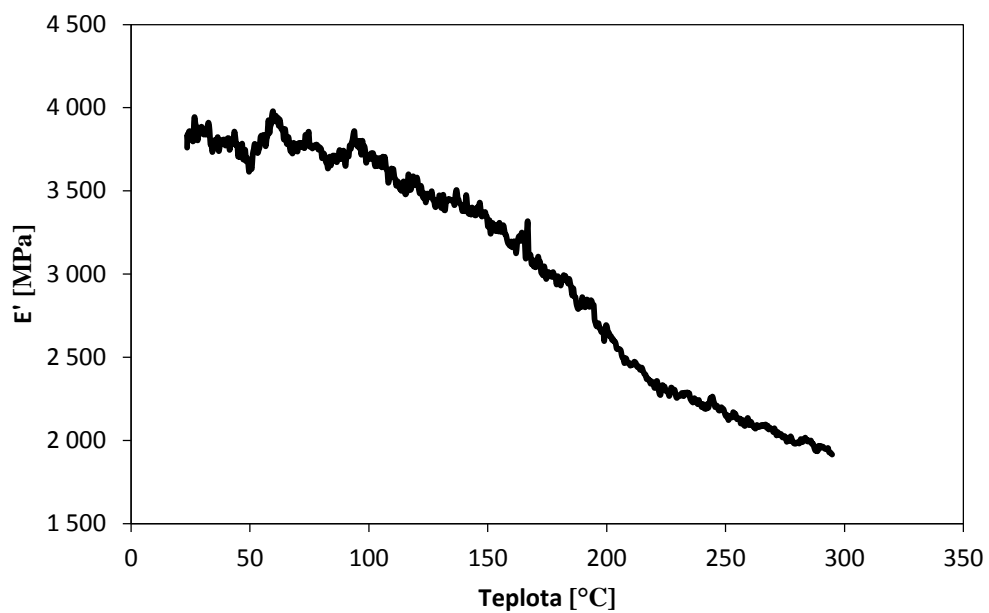
Obrázek 33. Závislost elastického modulu E' na teplotě pro směsi s 9,3 hm. % NBR dotvrzenou a nedotvrzenou.

Závislost elastického modulu na teplotě směsi s 9,3 hm. % NBR pro dotvrzenou a nedotvrzenou směs je na obrázku 33. Směs, která byla dotvrzená, nevykazuje žádný pík, který se u nedotvrzené směsi objevuje při 159 °C. Hodnoty elastického modulu jsou u dotvrzené směsi vyšší než u nedotvrzené směsi.



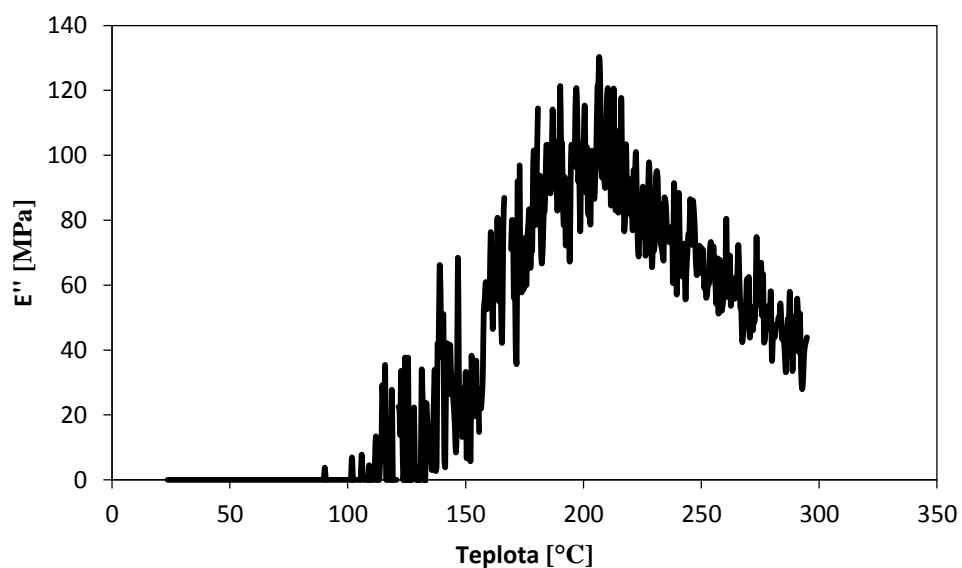
Obrázek 34. Závislost elastického modulu E' na teplotě pro směsi s 9,3 hm. % NANOPRENE B dotvrzenou a nedotvrzenou.

Závislost elastického modulu na teplotě směsi s 9,3 hm. % NANOPRENE B kaučuku je zobrazená na obrázku 34 pro dotvrzenou a nedotvrzenou směs. Opět vidíme, že směs, která byla dotvrzená, nevykazuje žádný pík. U nedotvrzené směsi se pík objevuje u 159 °C. Hodnoty elastického modulu jsou srovnatelné u nedotvrzené i dotvrzené směsi.



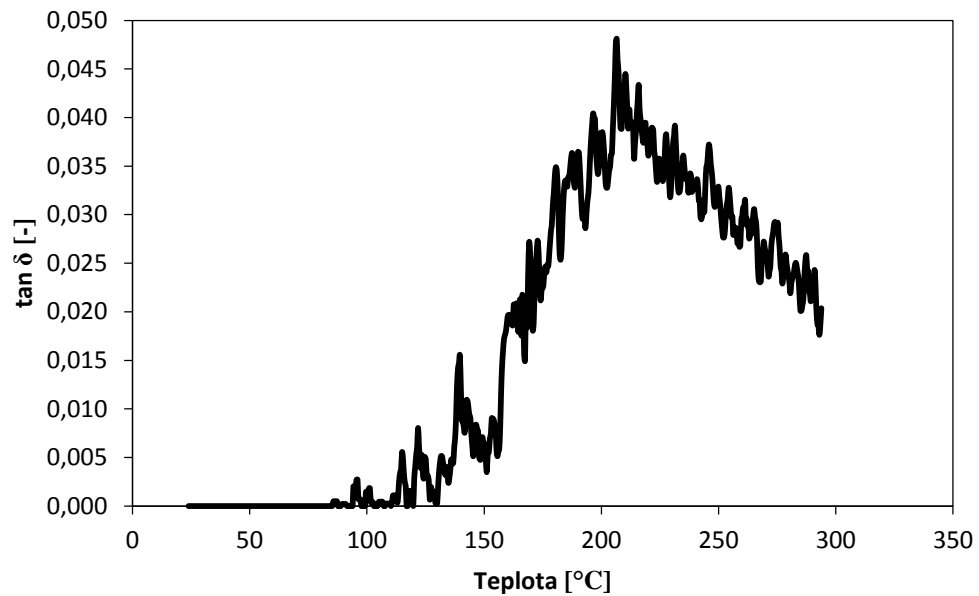
Obrázek 35. Závislost elastického modulu E' na teplotě pro směs s 9,3 hm. % NANOPRENE B kaučuku.

Závislost elastického modulu E' na teplotě pro směs s 9,3 hm. % NANOPRENE B kaučuku je zobrazená na obrázku 35. Nejvyšší hodnoty elastického modulu jsou kolem 3800 – 4000 MPa. S rostoucí teplotou klesají. Směs byla dotvrzena, proto zde není vidět žádný pík.



Obrázek 36. Závislost viskozitního modulu E'' na teplotě pro směs s 9,3 hm. % NANOPRENE B kaučuku.

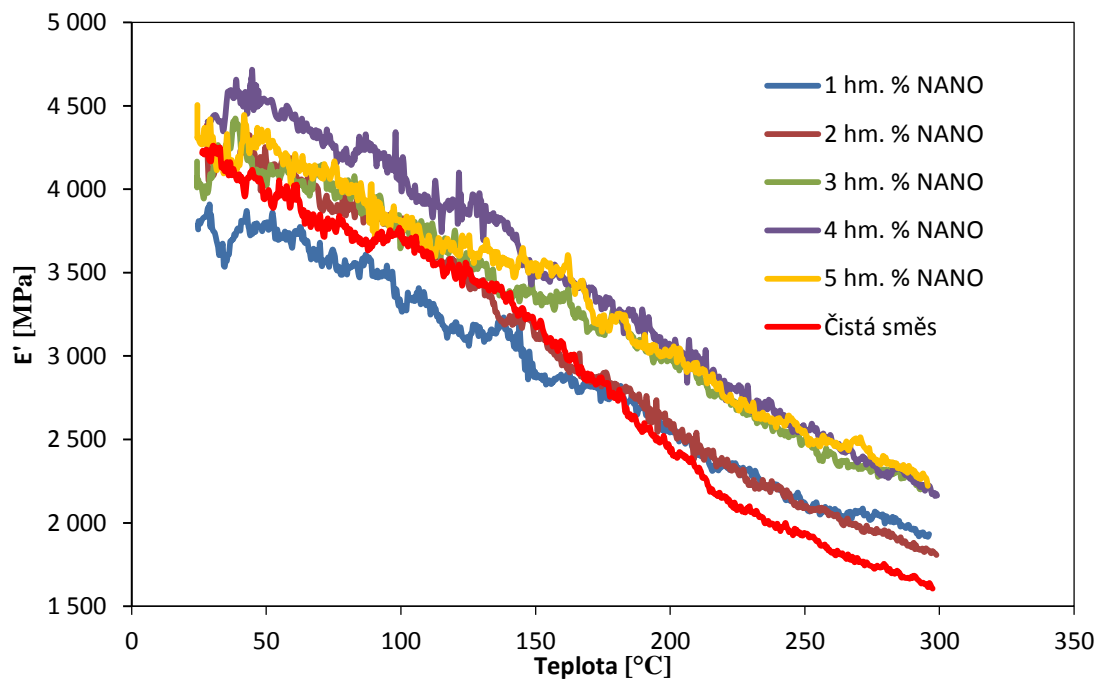
Závislost viskozitního modulu na teplotě směsi s 9,3 hm. % NANOPRENE B kaučuku je zobrazená na obrázku 36. Můžeme vidět, že materiál se chová elasticky, do 150 °C je viskozitní modul zanedbatelný, na hranici měřitelnosti. Se vzrůstající teplotou viskozitní modul narůstá, maxima dosahuje při 210 °C, poté klesá a s teplotou také klesá pevnost.



Obrázek 37. Závislost $\tan \delta$ na teplotě pro směs s 9,3 hm. % NANOPRENE B kaučuku.

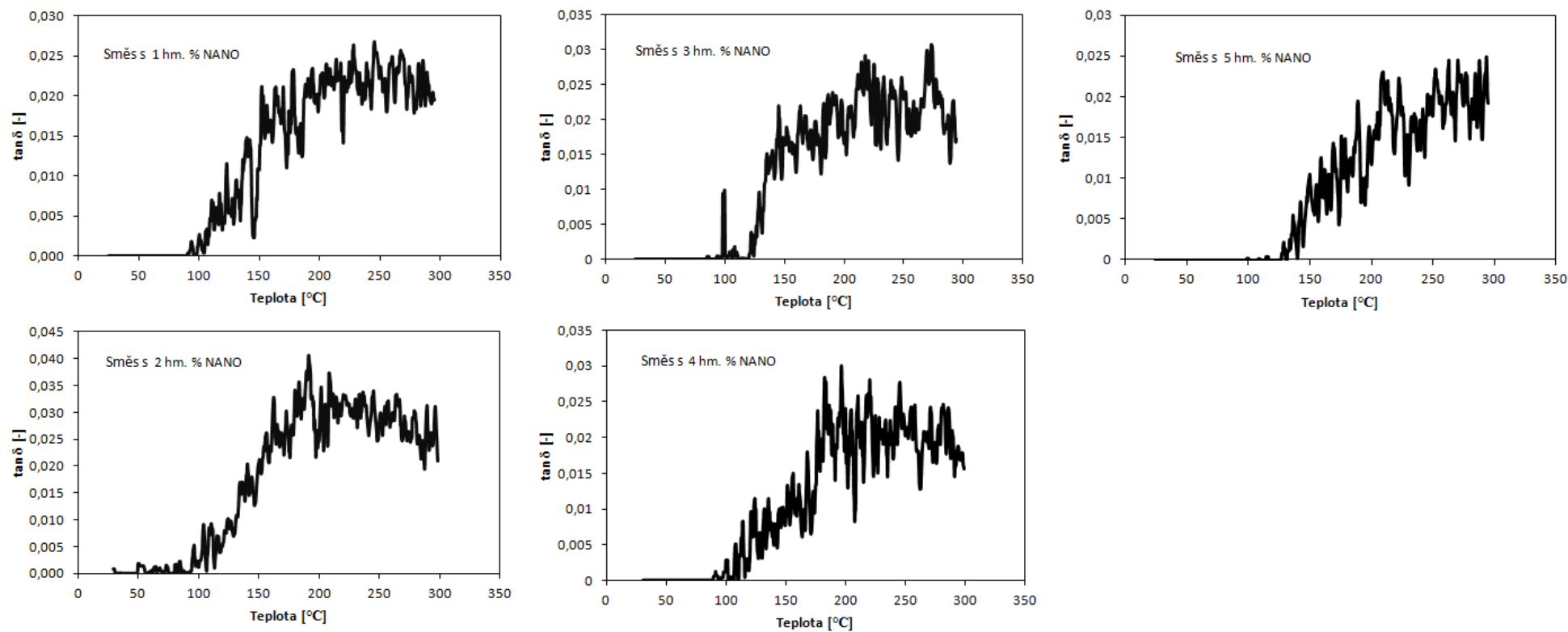
Obrázek 37 zobrazuje závislost ztrátového modulu $\tan \delta$ na teplotě pro směs s 9,3 hm. % NANOPRENE B kaučuku. $\tan \delta$ zobrazuje poměr viskozitního a elastického modulu. Dosahuje maxima okolo 210 °C, dále s rostoucí teplotou klesá.

7.2.2 Dynamická mechanická analýza BMC směsí s obsahem 1-5 hm. % NANOPRENE B kaučuku



Obrázek 38. Závislost elastického modulu na teplotě čisté směsi a směsí s 1-5 hm. % NANOPRENE B kaučuku.

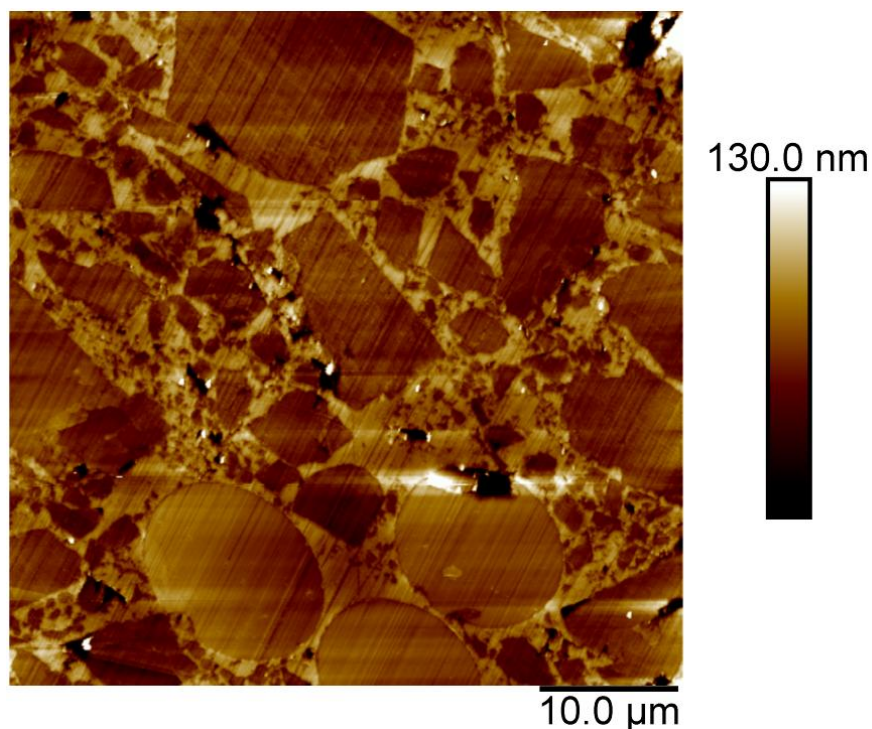
Na obrázku 38 je vidět závislost elastického modulu na teplotě všech směsí s obsahem 1-5 hm. % NANOPRENE B kaučuku a čisté směsi. Hodnoty elastického modulu jsou vyšší u všech směsí než směs čistá, kromě směsi s 1 hm. % NANOPRENE B kaučuku. Nejvyšších hodnot dosahovala směs s 4 hm. % NANOPRENE B kaučuku. Se zvýšenou teplotou elastický modul klesá. Všechny směsi byly dotvrzeny, to znamená, že by zde neměl být žádný pík, jak je vidět v grafu.



Obrázek 39. Závislost $\tan \delta$ na teplotě směsí s 1-5 hm. % NANOPRENE B kaučuk.

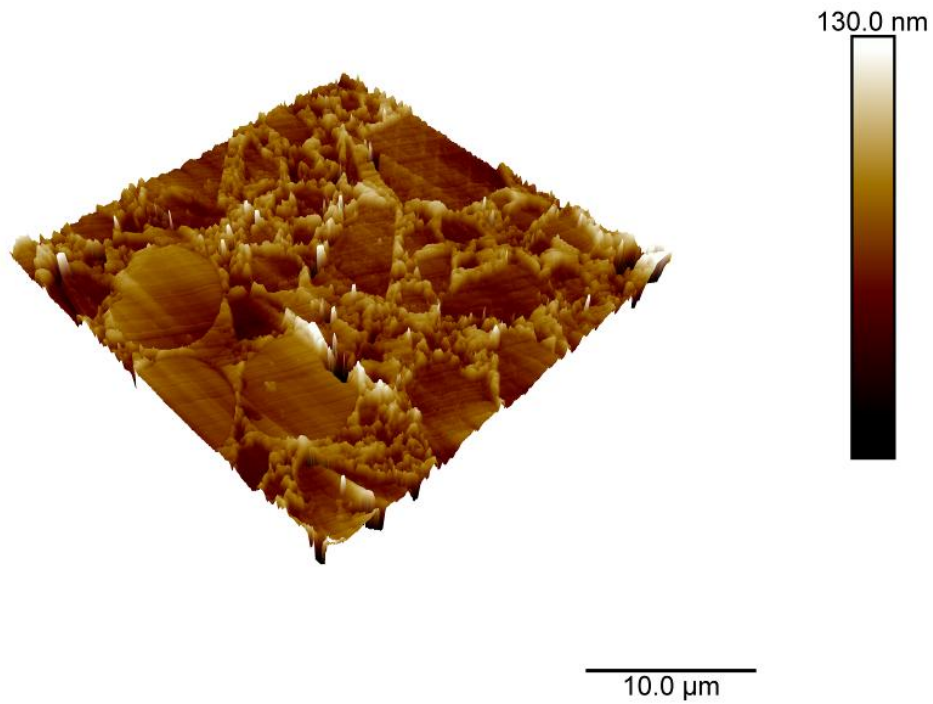
Odečtením teploty dosažené maximální hodnoty píku v závislosti $\tan \delta$ na teplotě lze vyhodnotit teplotu skelného přechodu měřených materiálů. U následujících závislostí, ale bohužel ani po vyhlazení hodnot, nelze jednoznačně určit danou hodnotu. Při upínání vzorků do čelistí měřicího zařízení z důvodu vysoké tuhosti materiálu, nastává problém s prokluzováním a může docházet k odchýlkám ve výsledcích měření. Také rozsah působící síly pro tento typ materiálu je velice malý a tím dochází pouze k malým deformacím a výsledné hodnoty mají velký rozptyl, jak je možné vidět na obrázku 39, kde jsou zobrazeny ztrátové moduly směsí s 1-5 hm. % NANOPRENE B kaučuku.

7.3 Mikroskopie atomárních sil



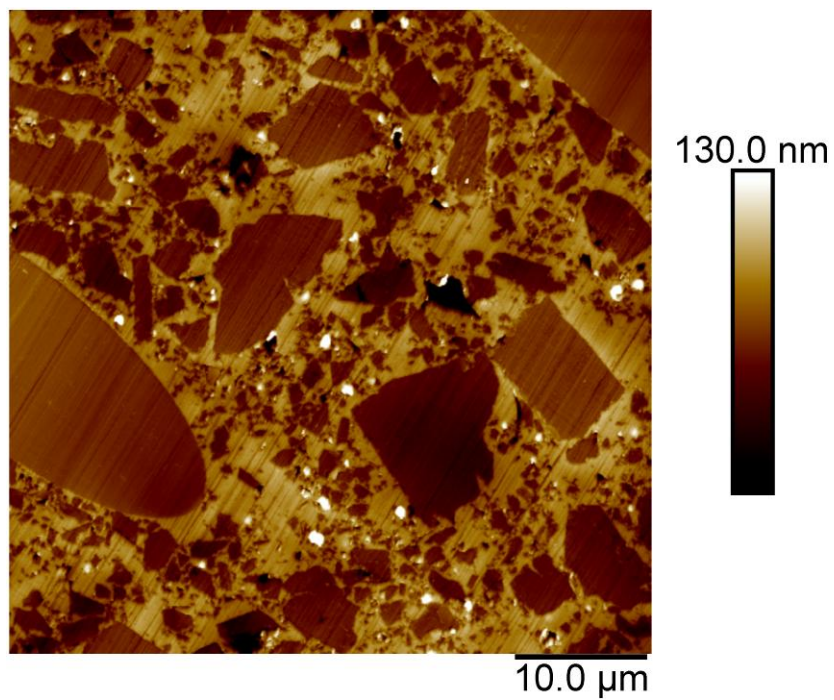
Obrázek 40. Mikroskopický obrázek čisté směsi.

Obrázek 40 zobrazuje mikroskopický snímek čisté směsi, kde vidíme polymerní matici, která obsahuje větší útvary, kterými jsou skelná vlákna a menší útvary, což je uhličitan vápenatý.



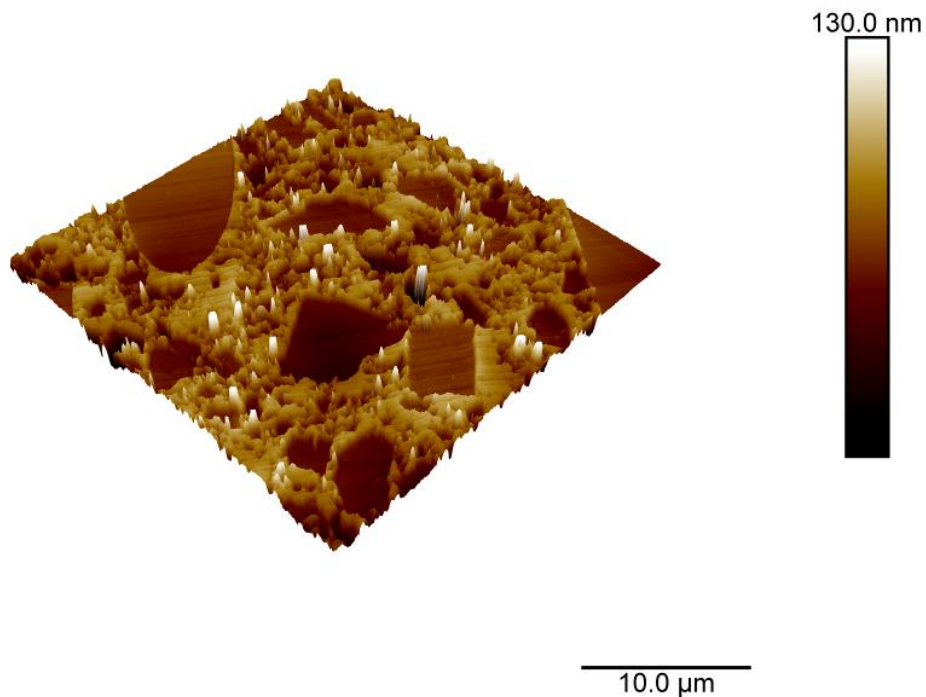
Obrázek 41. 3D obrázek čisté směsi z mikroskopie skenující sondou.

Na obrázku 41 je čistá směs ve 3D. Kde můžeme pozorovat dobré smáčení skelných vláken pryskyřicí.



Obrázek 42. Mikroskopický obrázek směsi s 5 hm. % HNBR.

Obrázek 42 zobrazuje mikroskopický snímek směsi s 5 hm. % HNBR. Opět zde vidíme polymerní matici, která obsahuje skelná vlákna a uhličitan vápenatý.



Obrázek 43. 3D obrázek směs s 5 hm. % HNBR z mikroskopie skenující sondou.

Na obrázku 43 je zobrazena směs 5 hm. % HNBR ve 3D, kde také vidíme dobré smáčení skelných vláken pryskyřicí. Je možné usuzovat, že materiál má větší houževnatost, protože při broušení, které bylo nutné provést před měřením u obou vzorků, kladl větší odpor oproti čisté směsi. To naznačují bílá místa v obrázku (nejvyšší místa). Bílých míst ve směsi s 5 hm. % kaučuku je výrazně více než u směsi čisté.

ZÁVĚR

V teoretické části této práce byly popsány kompozitní materiály, jejich příprava, výchozí materiály, nenasyčené polyesterové pryskyřice, BMC a houževnatost.

Cílem diplomové práce byla modifikace polymerní matrice přidavkem kaučuků (HNBR, NANOPRENE B, NBR) za účelem zvýšení houževnatosti. Tato práce vznikala ve spolupráci s firmou Wallmo cz s.r.o.

V praktické části byly nejdříve připraveny výchozí směsi s odlišnými recepturami, následně bylo připraveno 20 směsí BMC s různým procentuálním zastoupením výše zmiňovaných kaučuků. Byla měřena rázová houževnatost, dynamická mechanická analýza a mikroskopie atomárních sil.

Při zkoušce rázové houževnatosti směsí s 9,3 hm. % kaučuků (na celkovou směs) dosáhla nejvyšších hodnot ($3,15 \text{ J.cm}^{-2}$) směs s 9,3 hm. % NANOPRENE B kaučuku. Směs s 9,3 hm. % HNBR kaučuku dosáhla hodnoty nižší ($2,44 \text{ J.cm}^{-2}$) v porovnání se směsí čistou ($2,59 \text{ J.cm}^{-2}$). U HNBR bylo očekáváno, že peroxidy obsažené v tomto kaučuku budou schopné navázat se na pryskyřici a tím zvýšit její houževnatost.

Dalšímu zkoušení na rázovou houževnatost byly podrobeny směsi s 1-5 hm. % kaučuků (počítáno na pryskyřici), kde u všech směsí byla získána vyšší hodnota rázové houževnatosti oproti směsi čisté. Nejvyšších hodnot rázové houževnatosti z těchto tří kaučuků dosáhl NANOPRENE B kaučuk při 3 hm. % zastoupení tohoto kaučuku s hodnotou $4,66 \text{ J.cm}^{-2}$. U kaučuku HNBR nejvyšší hodnota rázové houževnatosti dosáhla při zastoupení 2 hm. % tohoto kaučuku. U kaučuku NBR bylo nejvyšší hodnoty dosaženo při 1 hm. % zastoupení kaučuku. Ze třech typů použitých kaučuků se jeví NANOPRENE B jako nejefektivnější modifikátor houževnatosti. Při obsahu 3 hm. % dosáhl zvýšení houževnatosti z původních $2,94 \text{ J.cm}^{-2}$ na hodnotu $4,66 \text{ J.cm}^{-2}$. Bylo očekáváno, že bude hodnota rázové houževnatosti stoupat s přibývajícím procentuálním zastoupením kaučuku v polymerní matrici, po dosažení určitého maxima, různého pro různý druh kaučuku, začne opět klesat. Tento trend nelze ovšem potvrdit u všech druhů kaučuku.

Dále byla měřena dynamická mechanická analýza čisté směsi a směsí s 9,3 hm. % kaučuků (HNBR, NANOPRENE B, NBR). Dynamickou mechanickou analýzou jsme dokázali srovnat dotvrzenou a nedotvrzenou směs, kdy v případě směsi nedotvrzené jsme pozorovali pík, který se u dotvrzené směsi neobjevil.

Byla měřena dynamická mechanická analýza u směsí s obsahem 1-5 hm. % NANOPRENE B kaučuku, kde jsme chtěli zjistit, zda má různý přídavek kaučuku vliv na jiné vlastnosti kromě houževnatosti. Dynamickou mechanickou analýzou bylo zjištěno, že přidavkem kaučuku v 1-5 hm. %-ním množství nedochází k výrazným změnám. U všech směsí měřených pomocí DMA byl prokázán trend, že s rostoucí teplotou klesá pevnost. Z grafu $\tan \delta$ i po vyhlazení hodnot nebylo možné vyvodit závěr, jelikož docházelo k odchýlkám ve výsledcích měření, z důvodu upnutí vzorku, které nebylo ideální kvůli vysoké tuhosti materiálu.

Poslední provedenou zkouškou byla mikroskopie skenující sondou, která byla provedena u vzorku čisté směsi a směsi s 5 hm. % HNBR. Výsledkem byl 2D a 3D obrázek, kde byly vidět skelná vlákna a uhlíčitán vápenatý obtékány matricí. Bylo vidět dobré smáčení skelných vláken pryskyřicí.

Další možností měření je skenovací elektronová mikroskopie (SEM), kterou jsme chtěli také provést, avšak přístroj byl nefunkční.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KRATOCHVÍL B., ŠVORČÍK V. a VOJTĚCH D.: *Úvod do studia materiálů*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2005, 191 s., ISBN 80-7080-568-4.
- [2] JANČÁŘ, J.: *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Brno: VUT, 2003, 194 s., ISBN 80-214-2443-5.
- [3] RATNA, D.: *Handbook of Thermoset Resins*. 1. publ. Shawbury: Smithers Rapra, 2009, 394 p., ISBN 978-1-84735-410-5.
- [4] EHRENSTEIN, G. W.: *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009, 351 s., ISBN 978-80-86960-29-6.
- [5] SWIFT K. a BOOKER J.: *Manufacturing Process Selection Handbook*. Boston: Elsevier, 2013, 409 p., ISBN 978-0-08-099360-7.
- [6] STRONG A.: *Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, methods and applications*. 2nd. edition Dearborn: Society of Manufacturing Engineers, 2008, 578 p., ISBN 978-0-87263-854-9.
- [7] GOODSHIP V.: *Design and Manufacture of Plastic Components for Multifunctionality: Structural Composites, Injection Molding and 3D printing*. Boston: Elsevier, 2015, 207 p., ISBN 978-0-323-34061-8.
- [8] FINK J. K.: *Reactive Polymers Fundamentals and Applications: A Considerate Guide To Industrial Polymers*. 2nd. edition Amsterdam: Elsevier, 2013, 481 p., ISBN 978-1-4557-3149-7.
- [9] MLEZIVA, J.: *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 1. vyd. Praha: Sobotáles, 1993, 525 s., ISBN 80-901570-4-1.
- [10] ROTHON R.: *Particulate-filled Polymer Composites*. 2nd edition Shewsbury, UK: Rapra Technolog, 2003, 514 p., ISBN 978-1-85957-382-2.
- [11] FAKIROV S. a BHATTACHARYYA D.: *Handbook of Engineering Biopolymers: Homopolymers, Blends and Composites*. Ohio: Hanser Gardner, 2007, 867 p., ISBN 978-1-56990-405-3.
- [12] ERHARD G.: *Designing with plastics*. Cincinnati: Hanser Gardner Publications, 2006, 508 p., ISBN 978-1-56990-386-5.

- [13] ELSHENNAWY A. K. a WEHEBA G. S.: *Manufacturing processes & materials*. 5th edition, Michigan: Society of Manufacturing Engineers, 2015, 732 p., ISBN 978-0-87263-871-6.
- [14] CAMPBELL F. C.: *Structural Composite Materials*. Ohio: AMS International, 2010, 596 p., ISBN 978-1-61503-037-8.
- [15] NICHOLSON J. W.: *The Chemistry of Polymers*. 3rd edition, Cambridge U.K.: RSC pub., 2006, 171 p., ISBN 978-0-85404-684-3.
- [16] WYPYCH G.: *Handbook of Fillers*. 4th edition, ChemTec Publishing, 2016, 880 p., ISBN 978-1-895198-91-1.
- [17] Nauka o materiálu. *Mechanické vlastnosti*. Vysoké učení technické – Fakulta strojní. Dostupné z: http://umi.fs.cvut.cz/wp-content/uploads/2014/08/3_2__struktura-a-vlastnostni-materialu-a-jejich-zkouseni.pdf
- [18] HARTLOVÁ, I.: *Reaktoplastické lisovací hmoty*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2015. 115 s. Diplomová práce.
- [19] MALÁČ J.: *Gumárenská technologie – Kaučuky*.
- [20] DICK J. S. a ANNICELLI R.: *Rubber Technology: Compounding and Testing For Performance*. 2nd edition USA: Gardner Publications, 2009, 522 p., ISBN 978-1-56990-465-7.
- [21] LAŠ V.: *Mechanika kompozitních materiálů*. Dostupné z: <http://slideplayer.cz/slide/3099070/>
- [22] KINLOCH A. J.: *Relationship Between the Microstructure and Fracture Behavior of Rubber-Toughened Thermosetting Polymers*. ISBN 10.1021/ba-1989-0222.ch003. In: C. Keith Riew, *Rubber-Toughened Plastics*, 1989, American Chem. Society.
- [23] GENT, A. N.: *Engineering With Rubber: How to Design Rubber Components*. 3rd edition, Hanser Publishers. 2012, 15 p., ISBN 987-1-56990-508-1.
- [24] NT-MDT: *Scanning probe microscopy*. Dostupné z: <http://www.ntmdt.com/modular-afm/prima>
- [25] SERRÉ C. et al.: *Morfology of the Outermost Layer of a Compression Molded Composite Based on Unsaturated Polyester Resin*. *Journal of Materials Science*, 1999, vol. 34, no. 17, 4203-4208 p., ISSN 0022-2461.

- [26] BARCZEWSKI M. et al: *Application of waste bulk moulded composite (BMC) as a filler for isotactic polypropylene composites*. Journal of Advanced Research, 2016, vol. 7, issue 3, p. 373-380. DOI: 10.1016/j.jare.2016.01.001.
- [27] ERGIN M. F. a AYDIN I.: *Finite element analysis and simulation of rheological properties of bulk molding compound (BMC)*. 177-180 p., DOI: 10.1063/1.4849253.
- [28] SUDARSHAN T. S., JEANDIN M. a STIGLICH J. J.: *Surface Modification Technologies XVIII: Proceedings of the Eighteenth International Conference on Surface Modification Technologies held in Dijon, France, November 15 - 17, 2004*. Maney Publishing Institute of Materials, 2006, 455 p., ISBN 978-0-87170-833-5.
- [29] *Aesthetically Critical Bulk Molding Compound: Material Composition, Mold Design And Processing Techniques*. Dostupné z: http://www.bulkmolding.com/_uploads/pdf/AestheticallyCritical%20.pdf
- [30] GAO F.: *Advances in Polymer Nanocomposites: Types and Applications*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012, 638 p., ISBN 978-1-84569-940-6.
- [31] GOODMAN S. H.: *Handbook of Thermoset plastics*. 2nd edition, Noyes Publications. 1998, 541 p., ISBN 978-0-8155-1421-3.
- [32] PLESU V. a VERGNAUD J. M.: *The effect of Thermal Parameters on the cure of a Bulk Moulding Composite with Polyester*. Thermochemica Acta, 1993, Volume 228, 83-93 p., DOI: 10.1016/0040-6031(93)80277-H. ISSN 00406031.
- [33] WEIL E. D. a SERGEI V. L.: *Flame Retardants for Plastics and Textiles: Practical Applications*. Cincinnati: Hanser Publications, 2009, 257 p., ISBN: 978-1-56990-454-1.
- [34] KOLESKE J.: *Paint and Coating Testing Manual: Fifteenth Edition of The Gardner-Sward Handbook*. PA: ASTM International, 2012, 962 p., ISBN 978-0-8031-7017-9.
- [35] TOLINSKI M.: *Additives for Polyolefins – Getting the Most Out of Polypropylene, Polyethylene and TPO*. 2nd edition, Elsevier, 2015, 189 p., ISBN 978-0-323-35884-2.
- [36] CHEREMISINOFF N. P.: *Advanced Polymer Processing Operations*. USA: Noyes Publications, 1998, 280 p., ISBN 978-0-8155-1426-8.

- [37] LEE D. G. a SUH N. P.: *Axiomatic design and fabrication of composite structures: applications in robots, machine tools and automobiles*. New York: Oxford University Press, 2009, 674 p., ISBN 978-0-19-517877-7.
- [38] Intro to BMC. *Bulk Molding Compound*. Dostupné z: http://www.bulkmolding.com/_uploads/Intro_to_bmc.html
- [39] SPITZ L.: *Soap Manufacturing Technology*. Urbana: AOCS, 2009. ISBN 978-1-893997-61-5.
- [40] DODIUK H. a GOODMAN S. H.: *Handbook of thermoset plastics*. 3rd edition, Amsterdam: Elsevier, 2014, 758 p., ISBN 978-1-4557-3107-7.
- [41] CHERIAN A. B. a TCHACHIL E. B.: *Blends of Unsaturated Polyester Resin with Functional Elastomers*. Journal of Elastomers and Plastics. Vol. 35, issue 4, 367-380 p., DOI: 10.1177/00952440338017.
- [42] Lanxess' Nanoprene microgel additives ready for series production. *Additives for Polymers*. 2009, Elsevier, vol. 2009, issue 10, 3 p., DOI: 10.1016/S0306-3747(09)70190-3
- [43] KZM. *Dynamické zkoušky*. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_11.pdf
- [44] METTLER TOLEDO. *Dynamická mechanická analýza*. Dostupné z: https://cs.mt.com/dam/MT-CZ/Brochures/LAB/30129289_V10.12_DMA1_Brochure_cz.pdf
- [45] KZM. *Termické analýzy*. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf
- [46] Mikroskopie atomárních sil. Dostupné z: http://fyzika.fce.vutbr.cz/file/kusak/AFM_mikroskopie.pdf
- [47] Keysight Technologies. *Atomic Force Mikroskopy*. Dostupné z: <http://www.keysight.com/main/editorial.jspx?ckey=1774141&id=1774141&nid=-33986.0&lc=spa&cc=VE>
- [48] ČSN EN ISO 179. *Plasty – Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy*. 2001, Praha: Český normalizační institut.
- [49] Syrgis. *Technický list TBPB*. Dostupné z: http://www.syrgispi.com.cn/pdf/178_Norox-TBPB-data.pdf

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AFM	Atomic Force Microscopy
BMC	Bulk Moulding Compound
LPA	Low-Profile Additive
PMC	Polymer matrix composite
MMC	Metal matrix composite
CMC	Ceramic matrix composite
FRP	Fibre reinforced plastic
RTM	Resin Transfer Moulding
RIM	Reaction Injection Moulding
UP-R	Nenasycená polyesterová pryskyřice
UV	Ultrafialové záření
SMC	Sheet Moulding Compound
LS	Low-shrink
LP	Low-profile
NBR	Butadien-akrylonitrilový kaučuk
HNBR	Hydrogenovaný nitril kaučuk
NANO	Nanoprenový kaučuk
DMA	Dynamická mechanická analýza
TBPB	Terc-butyl peroxybenzoát
BHT	Dibutyl hydroxytoluen

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Klasifikace kompozitů [21].	13
Obrázek 2. Lisování pod tlakem [5].	16
Obrázek 3. RTM technologie [5].	17
Obrázek 4. RIM technologie [5].	18
Obrázek 5. Pultruze [5].	19
Obrázek 6. Izomerační přechod kyseliny maleinové na kyselinu fumarovou [2].	25
Obrázek 7. Anhydrid kyseliny maleinové, kyselina metaftalová a kyselina paraftalová [2].	25
Obrázek 8. Vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic [4].	27
Obrázek 9. Struktura výrobku z BMC [25].	33
Obrázek 10. Výroba BMC [31].	36
Obrázek 11. Z-lopátkový mixer [39].	37
Obrázek 12. Schéma AFM mikroskopu [47].	42
Obrázek 13. Detail použitých kaučuků, zleva HNBR, NANOPRENE B a NBR.	45
Obrázek 14. Skelná vlákna pro BMC.	46
Obrázek 15. Míchání kaučuku a detail baňky při míchání.	47
Obrázek 16. Silikonová forma.	49
Obrázek 17. Míchací zařízení - Brabender Plastograph.	50
Obrázek 18. Míchání pasty před vmícháním CaCO_3 (vlevo) a po zamíchání CaCO_3 .	50
Obrázek 19. Detail hnětiče při míchání směsi.	51
Obrázek 20. Detail BMC směsi po přimíchání skelných vláken.	51
Obrázek 21. Vylisované a dotvrzené destičky čisté směsi (vlevo) a směsi s 9,3 hm. % NBR.	54
Obrázek 22. Přístroj DMA [44].	55
Obrázek 23. Přístroj pro měření rázové houževnatosti.	56
Obrázek 24. Mikroskop skenující sondou [24].	57
Obrázek 25. Rázová houževnatost výchozích směsí (receptur 1-5).	58
Obrázek 26. Rázová houževnatost čisté směsi a směsi s 9,3 hm. % kaučuků (HNBR, NANOPRENE B, NBR).	59
Obrázek 27. Rázová houževnatost čisté směsi a směsi s 1-5 hm. % HNBR.	61
Obrázek 28. Rázová houževnatost čisté směsi a směsi s 1-5 hm. % NANOPRENE B.	62
Obrázek 29. Rázová houževnatost čisté směsi a směsi s 1-5 hm. % NBR.	63

Obrázek 30. Srovnání rázové houževnatosti směsí s 1-5 hm. % kaučuky (HNBR, NANOPRENE B, NBR).....	64
Obrázek 31. Závislost elastického modulu E' na teplotě pro čistou směs dotvrzenou a nedotvrzenou.	65
Obrázek 32. Závislost elastického modulu E' na teplotě pro směsi s 9,3 hm. % HNBR dotvrzenou a nedotvrzenou.	66
Obrázek 33. Závislost elastického modulu E' na teplotě pro směsi s 9,3 hm. % NBR dotvrzenou a nedotvrzenou.	67
Obrázek 34. Závislost elastického modulu E' na teplotě pro směsi s 9,3 hm. % NANOPRENE B dotvrzenou a nedotvrzenou.....	68
Obrázek 35. Závislost elastického modulu E' na teplotě pro směs s 9,3 hm. % NANOPRENE B kaučuku.....	69
Obrázek 36. Závislost viskozitního modulu E'' na teplotě pro směs s 9,3 hm. % NANOPRENE B kaučuku.....	69
Obrázek 37. Závislost $\tan \delta$ na teplotě pro směs s 9,3 hm. % NANOPRENE B kaučuku.	70
Obrázek 38. Závislost elastického modulu na teplotě čisté směsi a směsi s 1-5 hm. % NANOPRENE B kaučuku.....	71
Obrázek 39. Závislost $\tan \delta$ na teplotě směsi s 1-5 hm. % NANOPRENE B kaučuk.....	72
Obrázek 40. Mikroskopický obrázek čisté směsi.	73
Obrázek 41. 3D obrázek čisté směsi z mikroskopie skenující sondou.	74
Obrázek 42. Mikroskopický obrázek směsi s 5 hm. % HNBR.....	74
Obrázek 43. 3D obrázek směs s 5 hm. % HNBR z mikroskopie skenující sondou.	75

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Srovnání výrobních technologií kompozitních materiálů [3].	21
Tabulka 2. Vlastnosti a použití různých nenasyčených polyesterových pryskyřic [4].	23
Tabulka 3. Vybrané vlastnosti vysokopevnostních výztužných skelných vláken [4].	30
Tabulka 4. Porovnání mechanických vlastností přírodních a skleněných vláken [4].	31
Tabulka 5. Typické složení BMC směsi [4].	33
Tabulka 6. Vlastnosti použitých kaučuků.	45
Tabulka 7. Výchozí směsi (pryskyřice bez plniva a výztuže).	48
Tabulka 8. Směsi s 9,3 hm. % HNBR, NANOPRENE B a NBR (počítáno na celkovou směs).	52
Tabulka 9. Směsi s 1-5 hm. % kaučuku HNBR, NANOPRENE B, NBR (počítáno na pryskyřici).	53
Tabulka 10. Podmínky lisování.	53
Tabulka 11. Parametry použité při AFM.	56
Tabulka 12. Průměrné hodnoty rázové houževnatosti a směrodatná odchylka výchozích směsí (pryskyřice bez plniva a výztuže).	58
Tabulka 13. Průměrné hodnoty rázové houževnatosti a směrodatná odchylka pro čistou směs a směsi s 9,3 hm. % kaučuků (HNBR, NANOPRENE B, NBR).	59
Tabulka 14. Průměrné hodnoty rázové houževnatosti a směrodatná odchylka pro čistou směs a směsi s 1-5 hm. % HNBR.	60
Tabulka 15. Průměrné hodnoty rázové houževnatosti a směrodatná odchylka pro čistou směs a směsi s 1-5 hm. % NANOPRENE B.	62
Tabulka 16. Průměrné hodnoty rázové houževnatosti a směrodatná odchylka pro čistou směs a směsi s 1-5 hm. % NBR.	63

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Technický datový list – E-96

Příloha P II: Technický datový list – NBR KRYNAC 4975 F

Příloha P III: Technický datový list – HNBR THERBAN LT 2007

Příloha P IV: Technický datový list – NANOPRENE B M75OH UP

Příloha P V: Technický datový list – LPA

Příloha P VI: Technický datový list – BYK 9065

Příloha P VII: Technický datový list – BYK 9076

PŘÍLOHA P I: TECHNICKÝ DATOVÝ LIST – E-96

erco[®]

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 – NBR KRYNAC 4975 F

Product Data Sheet

LANXESS

KRYNAC® 4975 F

Product Description Supply Form

Butadiene-acrylonitrile copolymer, cold polymerized, non-staining stabilized
Bales

Raw Material Properties

Property	Nominal Value	Unit	Test Method
Mooney Viscosity ML (1+4) 100°C without pre-treatment	75 ± 5	MU	ISO 289/ASTM D 1646
Acrylonitrile content	48.5 ± 1.5	wt %	ISO 24698-1
Volatile matter	≤ 0.5	wt %	ISO 248/ASTM D 5668

Other Product Features

Property	Typical Value															
Specific gravity	1.01															
Total Ash	≤ 0.7 wt % ISO 247/ASTM D 5667															
Cure Characteristics	Test formulation according to ISO 4658 - Miniature internal mixer (based on IRB 7) MDR 160°C, micro-dies, ± 0.5 degree arc, 30 min running time, no preheat															
	<table><thead><tr><th>Property</th><th>Value</th><th>Test method</th></tr></thead><tbody><tr><td>ML</td><td>1.9 ± 0.6 dNm</td><td>ISO 6502</td></tr><tr><td>MH</td><td>20.5 ± 3.0 dNm</td><td>ISO 6502</td></tr><tr><td>t'10</td><td>2.4 ± 0.6 min</td><td>ISO 6502</td></tr><tr><td>t'90</td><td>18.6 ± 1.6 min</td><td>ISO 6502</td></tr></tbody></table>	Property	Value	Test method	ML	1.9 ± 0.6 dNm	ISO 6502	MH	20.5 ± 3.0 dNm	ISO 6502	t'10	2.4 ± 0.6 min	ISO 6502	t'90	18.6 ± 1.6 min	ISO 6502
Property	Value	Test method														
ML	1.9 ± 0.6 dNm	ISO 6502														
MH	20.5 ± 3.0 dNm	ISO 6502														
t'10	2.4 ± 0.6 min	ISO 6502														
t'90	18.6 ± 1.6 min	ISO 6502														



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

Product Data Sheet



THERBAN® LT 2007

Product Description

A fully hydrogenated hydrocarbon acrylonitrile ter-polymer (less than 1% residual double bonds) 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 ML (1+4) 100°C	74 ± 10	MU	ISO 289/ASTM D 1646
Acrylonitrile content	21 ± 1.6	wt %	ISO 24698-1
Residual double bonds	≤ 0.9	%	IR Spectroscopy
Volatile matter	≤ 0.6	wt %	ISO 248/ASTM D 5668

Other Product Features

Property	Typical Value
Specific gravity	0.96
Total Ash	≤ 0.6 wt % ISO 247/ASTM D 5667
Stabilizer	Non-staining
Solubility	Soluble in MEK, acetone
Color	Light brown

PŘÍLOHA P IV: TECHNICKÝ DATOVÝ LIST – NANOPRENE B M75OH UP

Product Data Sheet



NANOPRENE B M75OH VP

Product Description Nanoscaled precrosslinked terpolymer
Supply Form Bales

Raw Material Properties

Property	Nominal Value	Unit	Test Method
Glass Transition Temperature (T _g)	-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 ³
Packaging	25 kg bales, dispersible PE-foil (Vicat Point: 86°C) (ISO 306)
Shelf-life	36 months from date of production at temperatures not exceeding 36°C in dry conditions; exposure to light has to be avoided.
Product Safety	Relevant safety data and references as well as the possibly necessary warning labels are to be found in the safety data sheet.

These raw material properties are typical and, unless specifically indicated otherwise, are not to be considered as delivery specification.

This is a trial product. Further information, including amended or supplementary data on hazards associated with its use, may be compiled in the future. For this reason no assurances are given as to type conformity, processability, long-term performance characteristics or other production or application parameters. Therefore, the purchaser/user uses the product entirely at his own risk without having been given any warranty or guarantee and agrees that the supplier shall not be liable for any damages, of whatever nature, arising out of such use. Commercialization and continued supply of this material are not assured. Its supply may be discontinued at any time. In other respects, the trial product is subject to our current version of the General Conditions of Sale and Delivery.

Issue number: LXS 06 / Date of issue: December 06, 2014 / Previous issue from February 20, 2014 / Information current as of date of issue. Please contact your ARLANXEO representative to determine if this publication has been revised.

PŘÍLOHA P V: TECHNICKÝ DATOVÝ LIST – LPA

erco[®]

TECHNICAL DATA SHEET LPA

Product Description and Properties

LPA is a polymethylmethacrylate (PMMA) resin dissolved in styrene for low profile SMC applications.

It is recommended to use LPA with Erco E-96. Applications made by these components result as products which have very low shrinkage (sometimes extensions) and Class A surfaces (when properly used). Using pigment pastes is not preferred, since it may not lead to homogeneous dispersion.

LPA 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
---------	----------

Liquid Resin Properties

Test	Method	Value
Appearance	-	Transparent
Acid Value	ISO 2114	±%20 2 mg KOH/gr
Viscosity	ISO 2555	±%20 1150 cps
Solids Content	±%3	34%
Flash Point	Abel-Pernsky	- 33 °C
Stability, no init.,	dark, 20 °C	- 6 months

- Measured with Brookfield spindle 3, 50 rpm 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 VI: TECHNICKÝ DATOVÝ LIST – BYK 9065



BYK-P 9065

Data Sheet
Issue 06/2015

BYK-P 9065

Processing additive for low-shrink SMC and BMC with mold release properties.

Product Data

Composition

Combination of surface-active substances and polymers

Typical Properties

The values indicated in this data sheet describe typical properties and do not constitute specification limits.

Acid value:	149 mg KOH/g
Density (20 °C):	0.95 g/ml
Refractive index (20 °C):	1.48
Non-volatile matter (10 min., 150 °C):	> 97 %
Flash point:	> 100 °C

Food Contact Legal Status

For the current food contact legal status, please contact our product safety department or visit www.byk.com for further information.

Applications

SMC, BMC

Special Features and Benefits

BYK-P 9065 is a processing additive with mold release properties for low-shrink SMC and BMC. The zinc stearate that is usually used as a mold release agent is completely replaced by the additive, which simplifies raw material handling. Separation of the LS-SMC/BMC compounds is avoided and thus cobwebbing is reduced. Scrap rate is lowered due to reduced shrinkage and less warping. This is supported by higher gloss, lower haze, improved color homogeneity and a generally higher surface appearance of the finished parts. If the finished parts are to be painted or bonded, no sanding is required, as BYK-P 9065 is firmly anchored in the cured resin and does not migrate to the surface. Due to the low dosage of the additive, it is virtually cost neutral.

Einsatzempfehlungen

SMC (LS)	<input checked="" type="checkbox"/>
BMC/DMC	<input type="checkbox"/>

especially recommended recommended

BYK-P 9065 is recommended only for LS compounds.

A member of ALTANA



PŘÍLOHA P VII: TECHNICKÝ DATOVÝ LIST – BYK 9076



BYK-9076

Data Sheet
Issue 02/2014

BYK-9076

Solvent-free wetting and dispersing additive for solvent-borne and solvent-free coatings, adhesives, PVC plastisols, ambient curing resin systems, and for the production of color masterbatches for thermoplastics. Particularly recommended for carbon black pigments. Prevents separation and improves the fiber wetting in SMC/BMC formulations.

Product Data

Composition

Alkylammonium salt of a high molecular-weight copolymer

Typical Properties

The values indicated in this data sheet describe typical properties and do not constitute specification limits.

Amine value: 44 mg KOH/g

Acid value: 38 mg KOH/g

Density (20 °C): 1.05 g/ml

Food Contact Legal Status

BYK-9076 is suitable for applications that come into contact with food. For the current food contact legal status, please contact our product safety department or visit www.byk.com for further information.

Special Note

BYK-9076 does not contain plasticizers.

Applications

Coatings, adhesives and PVC plastisols

Special Features and Benefits

BYK-9076 defloculates pigments by means of steric stabilization. It also generates a uniform electrical charge in the pigment particles. The resulting repulsion effect and the steric stabilization prevent any coagulation which leads to non-floating coloring in pigment blends. As a result of the small particle size of the defloculated pigments, high levels of gloss can be achieved and the color strength is improved. In addition, the transparency is increased in transparent pigments and the hiding power in opaque pigments. The viscosity is reduced. In this way, the flow characteristics are also improved and a higher pigment load is possible.

Recommended Use

BYK-9076 is suitable for all pigments and is particularly recommended for stabilizing acidic and neutral carbon black pigments. It is used in solvent-borne and solvent-free coatings, adhesives, and PVC plastisols. A key application area is solvent-free pigment concentrates for these applications.

A member of  ALIANA

