

# Vlastnosti lisovacích hmot

Bc. Romana Hromadová

---

Diplomová práce  
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2014/2015

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Romana Hromadová**  
Osobní číslo: **T13603**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**  
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Vlastnosti lisovacích hmot**

Zásady pro vypracování:

- 1) Vypracujte literární studii na téma zpracování reaktoplastických lisovacích hmot (BMC)
- 2) Na základě literární studie připravte různé směsi BMC
- 3) Naměřte nejdůležitější vlastnosti ovlivňující zpracovatelnost lisovací hmoty a vylisujte destičky
- 4) Vyhodnoťte naměřené hodnoty
- 5) Diskutujte dosažené výsledky

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) Odborné články a publikace dostupné v databázích knihovny UTB

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Simona Mrkvičková, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

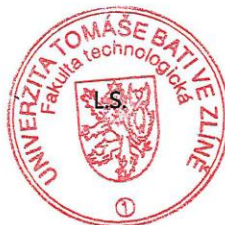
**16. ledna 2015**

Termín odevzdání diplomové práce:

**15. května 2015**

Ve Zlíně dne 2. března 2015

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*



  
Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: ..... HROMADOVA ROMANA

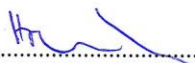
Obor: Inženýrství polymerů

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně ..... 13.5.2015

.....  


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

(1) Vysoká škola nevdělečně 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.

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

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

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

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

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

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

---

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce se zabývá reaktoplastickými lisovacími hmotami – BMC. V teoretické části je nejprve uveden základní popis kompozitních materiálů, do kterých se tyto směsi zařazují. Poté jsou zde BMC materiály popsány podrobněji, jako je jejich základní charakteristika, popis jednotlivých složek a výroba. Praktická část se zabývá vlastní přípravou BMC a zkouškami nejdůležitějších vlastností BMC, což je například viskozita, absorpce olejového čísla, podmínky míchání a měření vytvrzovacích charakteristik směsí na DSC přístroji.

Klíčová slova: kompozitní materiály, Bulk Molding Compounds, nenasycené polyesterové pryskyřice, LPA

## **ABSTRACT**

The thesis deals with thermosetting molding compounds - BMC. The theoretical part is first given a basic description of composite materials, in which these mixtures classified. Then, the BMC materials are described in detail, as their basic characteristics, a description of components and manufacture. The practical part is concerned with testing the most important properties of BMC mixtures, e.g., viscosity, oil absorption numbers, mixing conditions and measurement of properties of the compositions to the DSC device.

Keywords: Composite Materials, Bulk Molding Compounds, Unsaturated Polyester Resins, LPA

Především bych chtěla poděkovat vedoucí mé diplomové práce Ing. Simoně Mrkvičkové, Ph.D za její pomoc, cenné rady, ochotu ale také i za spolupráci pro získávání potřebných údajů pro praktickou část. Poděkování patří i mému manželovi a dceři za jejich morální podporu a toleranci.

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

## OBSAH

<b>ÚVOD.....</b>	<b>5</b>
<b>TEORETICKÁ ČÁST.....</b>	<b>6</b>
<b>1 POLYMERNÍ KOMPOZITY .....</b>	<b>7</b>
1.1. STRUKTURA KOMPOZITŮ .....	9
1.1.1. Hlavní úloha matrice .....	9
1.1.2. Druhy matrice.....	10
1.1.3. Výztuž .....	11
<b>2 REAKTOPLASTICKÉ LISOVACÍ HMOTY BMC .....</b>	<b>14</b>
2.1. HISTORIE A SOUČASNOST .....	15
2.2. MATERIÁLY PRO VÝROBU POLYESTEROBÝVH PREMIXŮ .....	16
2.2.1. Pojivo – nenasycení polyesterové pryskyřice (UP – R).....	19
2.2.2. Nevytuzující plniva a pigmenty .....	21
2.2.2.1. Zahušťovadla .....	22
2.2.2.2. Minerální plniva.....	23
2.2.2.3. Separální činidla .....	25
2.2.2.4. Aditiva .....	25
2.2.3. Vytuzující plniva – skelná vlákna .....	26
2.3. VLASTNOSTI BMC .....	29
2.3.1. Viskozita .....	29
2.3.1.1. Rotační viskozimetry .....	32
2.3.1.2. Tělískové viskozimetry.....	34
2.3.1.3. Kapilární viskozimetry .....	34
2.3.2. Bod gelace a doba zpracovatelnosti .....	35
2.3.3. Transformace objemu.....	35
2.4. VÝROBA BMC .....	36
2.4.1. Hnětení .....	36
2.4.2. Lisování BMC materiálů.....	37
<b>PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>39</b>
<b>3 POUŽITÉ MATERIÁLY .....</b>	<b>40</b>
3.1. PRYSKYŘICE E - 90.....	40
3.2. PRYSKYŘICE E - 96.....	41
3.3. LPA .....	43
3.4. TBPB – TERC – BUTYL PEROXYBENZOATE .....	44
3.5. OXID HOŘEČNATÝ - MGO .....	44
3.6. STEARAN ZINEČNATÝ .....	45
3.7. MLETÝ VÁPENEC .....	45
3.8. SKELNÁ VLÁKNA.....	46
<b>4 PŘÍPRAVA SMĚSÍ BMC .....</b>	<b>47</b>
<b>5 HODNOCENÍ VSTUPNÍCH SUROVIN.....</b>	<b>53</b>



5.1.	MĚŘENÍ VIZKOZITY .....	53
5.2.	STANOVENÍ SPOTŘEBY OLEJE .....	61
5.3.	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE DSC .....	64
<b>6</b>	<b>MĚŘENÍ RUBBER PROCESS ANALYZER - RPA .....</b>	<b>91</b>
<b>7</b>	<b>LISOVÁNÍ .....</b>	<b>95</b>
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>98</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>100</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>103</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>105</b>
	<b>SEZNAM GRAFŮ .....</b>	<b>107</b>

## ÚVOD

V dnešní době došlo k velmi výraznému rozvoji průmyslové výroby, a to především v oblasti plastikářské. Plastické hmoty si získaly velmi žádané místo mezi klasickými konstrukčními materiály. Mezi tyto materiály se řadí makromolekulární látky, na které je tedy nutné klást velkou pozornost a to především z hlediska technického i ekonomického. V nejbližší budoucnosti se očekává, že tyto materiály najdou uplatnění především ve stavebnictví a strojírenství. (1)

Mezi plastikářské výrobky se řadí výrobky, vyrobené z termoplastů a termosetů – také označovány jako reaktoplasty. Jednotlivé druhy mají řadu velmi žádaných vlastností, ale také spoustu nedostatků. Vyspělé státy se proto velmi intenzivně věnují výzkumu a rozvoji těmto materiálům, ale také věnují výzkum ke zdokonalování polymerů stávajících. Velmi rychlý vývoj termoplastů způsobil dočasný pokles zájmu o termosety. V současnosti se ovšem mylnost o omezených možnostech reaktoplastů vyvrátila. Je to především díky zvyšujícím se nárokům na kvalitu, tuhost, tvarovou a tepelnou odolnost, což reaktoplasty bez problémů splňují. Uvedené vlastnosti získávají materiály prostřednictvím prostorově zesíťované makromolekulární struktury. Řada nových syntetických pryskyřic s unikátními vlastnostmi rozšířila omezené použití reaktoplastů. Přinesla nové technologické použití i v oboru teplem tvrditelných lisovacích hmot. Do těchto nových materiálů se řadí i polyesterové prepregy, BMC, SMC o kterých je tato diplomová práce. (1)

Cílem teoretické části diplomové práce je zpracování literární rešerše na téma příprava reaktoplastických lisovacích hmot (BMC – bulk moulding compound) na bázi nenasycené polyesterové pryskyřice. Cílem praktické části diplomové práce je laboratorní příprava BMC a sledování nejdůležitějších parametrů ovlivňujících zpracování a vlastnosti hotového výlisku.

# **I. TEORETICKÁ ČÁST**

# 1 POLYMERNÍ KOMPOZITY

Polymerní materiály a kompozity na jejich bázi patří mezi nejrychleji se rozvíjející skupinu nových materiálů. V 50. letech se začaly hojně využívat laicky nazývané pryskyřice, plasty či umělé hmoty a to především v oblasti petrochemie, kdy surovina pro výrobu vznikala jako vedlejší produkt při výrobě benzínu a jiných pohonných hmot (ethylén, styren a propylén). Svě uplatnění získaly polymery v nejrůznějších aplikacích jako například hygienické pomůcky, zdravotnické prostředky, ale také v automobilovém, leteckém i kosmickém průmyslu. Limitní tuhost, pevnost či tepelnou odolnost výrobků v konstrukčních aplikacích určuje podstata polymeru. Přidá-li se výztuž například ve formě vláken do pryskyřice nebo plasty, získá se zcela nová skupina materiálů (příklad kompozitu znázorněn v Obr. 1.), kde se synergicky kombinují mechanické vlastnosti výztuže a matrice a jednoduché zpracování polymerů. Kompozity se především vyznačují nízkou hustotou (obvykle 1600 až 2000 kg/m<sup>3</sup>) ve srovnání s kovy, širokým intervalem pevností (200-3000 MPa) a tuhostí (10-200 GPa) oproti tradičním materiálům. Jsou nekorozivní, velmi odolné proti opotřebení. Mají nízkou tepelnou vodivost, elektroizolační vlastnosti, prakticky nulový útlum elektromagnetických vln a vysoký útlum zvukových vln. Velkou předností je dlouhodobá životnost, minimální údržba a možnost výroby i malých sérií. (2, 3)



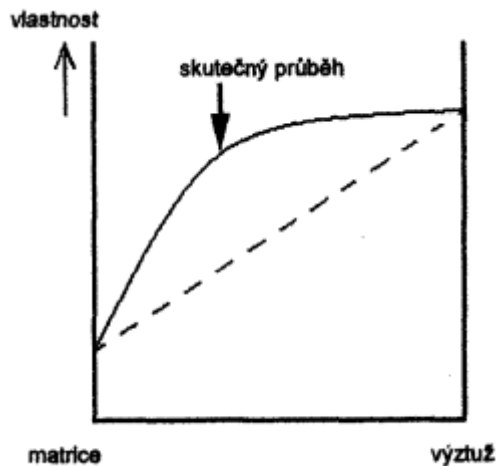
Obr. 1. Vláknitý kompozitní materiál (4)

Polymerní kompozity patří mezi heterogenní materiály, které se určitým způsobem skládají ze dvou či více fází. Pro dodržení podmínek vícefázového materiálu musí být podíl výztuže větší než 5% a kompozit musí být vytvořen smícháním. Fáze se výrazně liší svými me-

chanickými, fyzikálními i chemickými vlastnostmi. Vzájemně se nerozpouštějí, ani neslučují, ale působí na sebe v součinnosti a vytváří mezi sebou rozhraní. Mohou být typu kov-kov, keramika-kov, keramika-polymer, keramika-keramika a polymer-polymer.(5, 6, 7) V dřívější době se za kompozitní materiál považoval jakýkoliv materiál, který se skládal z více fází. (8) Typickým příkladem jsou čluny ze živce pryskyřice, sloužící jako matrice, a v něm uložené stvoly papýrusu - výztuž. (6)

V dnešní době je snaha uplatnit přednosti jednotlivých materiálů a potlačit jejich nedostatky vhodnou modifikací. (8) Názorným příkladem je kompozit složený s organické pryskyřice vyztužené keramickými nebo anorganickými vlákny. Vyrobit-li se vhodným uspořádáním skleněných, uhlíkových či organických vláken v polymerní matrici - pryskyřici, získají se tak unikátní vlastnosti nedosažitelné jednotlivými komponenty. Výsledný materiál je lehký, pevný, houževnatý, tuhý s vysokou odolností proti krípu. Výhodou kompozitu je snadné zpracování a výroba komplikovaných tvarů.(2)

Matrice tvoří spojitou část a nespojitou část nazýváme výztuž. V porovnání s matricí má výztuž výrazně lepší mechanické vlastnosti (modul pružnosti, pevnost, tvrdost) a jejím cílem je tedy zlepšit uvedené vlastnosti. Matrice zastává funkci pojiva a je poddanější. Kompozity se vyznačují tím, že jejich výsledné vlastnosti jsou vyšší než pouhé sečtení vlastností jednotlivých složek (synergický efekt), to by nemohlo být dosaženo jakoukoliv složkou samostatně (znázorněno v grafu Obr. 2.). Což je velmi významné pro získání materiálů s novými vlastnostmi. (4, 5).



Obr. 2. Synergické chování složek kompozitu (5)

## 1. 1. Struktura kompozitů

Základem kompozitního materiálu je především matrice.

Což je materiál, který je prosycuje systém vláken a po zpracování vznikne tvarově stálý výrobek. (3) Jak již bylo zmíněno výše, matrice má funkci pojiva výztuže. (7)

### 1. 1. 1. Hlavní úloha matrice

- Zafixování geometrického tvaru
- Rovnoměrný přenos sil (přenos namáhání z vlákna na vlákno)
- Ochrana vláken před vlivem okolí

Důležitým faktorem pro kvalitu materiálu je adheze na fázovém rozhraní matrice – vlákno. To, se získá dokonalým smáčením bez bublin matrice s vlákny, Pro lepší dosažení chemických vazeb, se na vlákno nanese apretace vhodná pro určitý druh matrice. (2, 3, 7)

### 1. 1. 2. Druhy matrice

Dříve se pro kompozit používala výhradně nenasyčená polyesterová pryskyřice (UP-R), ale také i epoxidová pryskyřice (EP-R), která i v dnešní době tvoří převážnou část kompozitních aplikací. Kompozitní materiály se mohou lišit různorodostí pojiv, typů a charakterem výztuží (rohože, tkaniny). V dnešní době se na trhu vyskytuje široké spektrum materiálů.

Matrice rozdělujeme dle typu materiálů:

- kovové,
- polymerní,
- keramické
- anorganické matrice.

Polymerní matrice rozdělujeme na tři základní druhy:

- Termoplastické (polystyren, polypropylen, polyetylen).
- Reaktoplastické (nenasyčené polyesterové pryskyřice, epoxidové, vinylesterové pryskyřice).
- Elastomerní (polyétery, silikony).

Na Obr. 3. jsou znázorněny vlastnosti nejčastěji používaných organických matic. (2, 3, 7) Prvním typem polymerních matic jsou termoplasty. Termoplasty jsou pevné látky tepelně tvárné. Při zvyšující se teplotě měkne (rozpadají se sekundární vazby mezi mikročásticemi) a chová se jako viskózní kapalina. Opakovatelně je lze převést do pevného skupenství ochlazením. Struktura je složena převážně z lineárních makromolekul s dlouhými řetězci, vytvořené ze stejně se opakujících jednotek. Jednotlivé makromolekuly nejsou vázány pevně chemickými vazbami, ale interakce, které udržují kohezi, jsou především van der Waalsovy interakce a vodíkové můstky. (2, 3)

Druhým typem polymerních matric jsou reaktoplasty. Mezi tyto materiály se řadí např. epoxidy, nenasycené polyestery a fenolformaldehydové pryskyřice. Za normální teploty jsou v tekutém viskózním stavu. Viskozitu mají ovšem nižší než taveniny termoplastů. Výsledné vlastnosti jsou ovlivněny způsobem vytvrzování. Reaktoplasty jsou nejčastěji dvousložkové systémy, tvořeny relativně malými molekulami, kdy smícháním obou složek, začíná probíhat chemická reakce tzv. vytvrzování. Vzniká třídimenzionální síť s různou hustotou. Po vytvrzení již další tváření není možné a reaktoplast zůstává i po zahřátí v tuhém stavu. Výsledný materiál dosahuje velmi vysokých hodnot pevnosti a tuhosti (E- modulu), odolnosti proti krípu a vysokým teplotám, ale tyto vlastnosti omezují recyklovatelnost. (2, 3)

matrice deformace	hustota		modul pružnosti		pevnost	
	( g/cm <sup>3</sup> )	v tahu (GPa)	v tahu (MPa)	do lomu (%)		
termosety	1.10-1.67	1.3-6.0	20-180	1-30		
epoxy	1.1-1.4	2.1-6.0	35-90	1-10		
polyestery	1.1-1.5	1.3-4.5	45-85	1-5		
fenolické pr.	1.3	4.4	50-60	1-3		
polyimidy	1.2-1.9	3.0-3.1	80-190	2-40		
termoplasty	0.90-1.45	1.0-4.0	20-250	5-150		
PP	0.90	1.1-1.5	28-41	10-700		
PA	1.42	2.8-3.4	76-83	60-300		
PC	1.21	2.1-2.8	62-76	110-130		
PEEK	1.31	3.8	70	50-150		

Obr. 3. Vlastnosti nejčastěji používaných organických matric (2)

### 1. 1. 3. Výztuž

Další důležitou částí kompozitního materiálu je výztuž. Nejdůležitější úlohou výztuže je dosažení mechanických vlastností materiálu, především pevnosti a tuhosti.

Výztuž se rozděluje podle struktury. Člení se na částicové a vláknové. Částicové se dále rozlišují dle pravidelných a nepravidelných tvarů. Vlákňové se rozlišují s dlouhými vlákny



(skleněná, uhlíková, polymerní), nebo mohou být s krátkými vlákny (uhlíková, wolframová, azbestová). (3)

Za dlouhvláknovou výztuž považujeme vlákna o rozměru srovnatelném s rozměrem výrobku, zatímco za krátkovláknovou výztuž považujeme vlákna, která jsou výrazně menší než daný výrobek.

Poměr délky a průměru vlákna  $L/D$  :

-  $L/D \geq 100$  pro dlouhá vlákna

-  $L/D \leq 100$  pro krátká vlákna. (9)

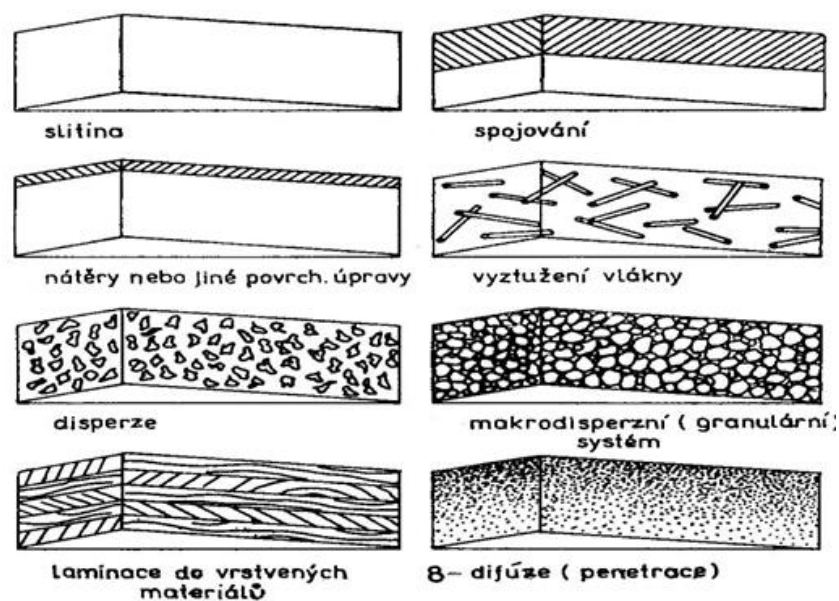
Na Obr. 4. je znázorněn způsob ukládání kompozitů a na Obr. 5 základní klasifikace kompozitů. (3)

Dále se kompozity rozdělují dle vlastností výztuže:

-Velikost výztuže – makrokompozity, mikrokompozity a nanokompozity.

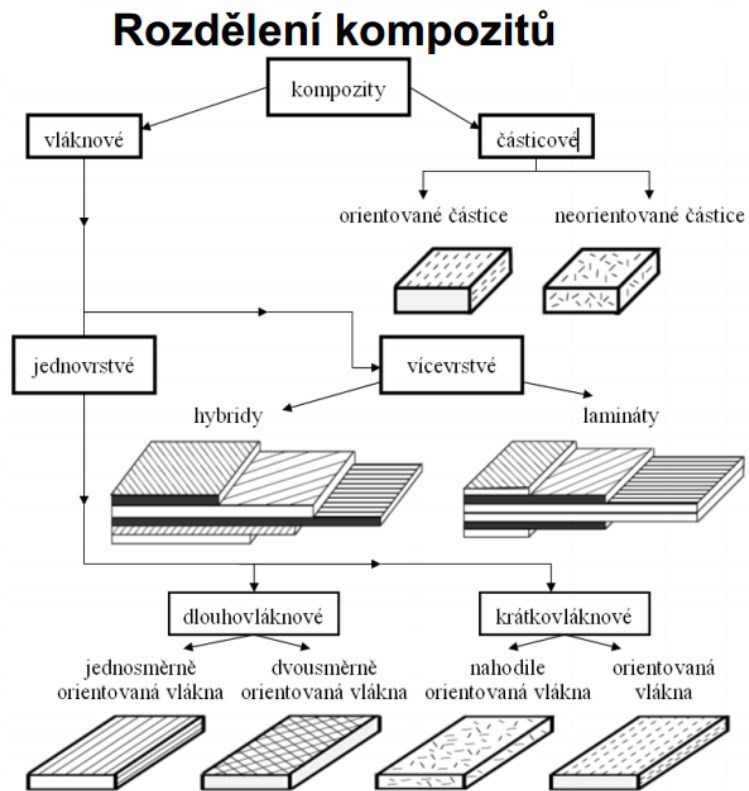
-Orientace – preferovaná, náhodná.

-Dle tvaru – částicové (izometrický, anizometrický tvar), vláknové (kontinuální, diskontinuální vlákna). (10)



Obr. 4. Způsob ukládání kompozitu (3)

## Klasifikace



Obr. 5. Základní rozdělení kompozitů (10)

V této diplomové práci se budeme zabývat pouze krátkovláknovými kompozity, které budou níže více popsány a rozebrány.

## 2 REAKTOPLASTICKÉ LISOVACÍ HMOTY BMC

Bulk moulding compound (lisovací směsi) se řadí mezi reaktoplastické kompozitní materiály, nazývané také jako premixy (BMC znázorněn na Obr. 6.). Pro svou těstovinovou konzistenci získali název „Bulk moulding compound“ (BMC). Používají se na vstřikování, nebo lisování přesných strojírenských dílů.

Materiál pochází přímo od výrobce ve tvaru kvádrů, balený ve vakuovém pytli z nízkohustotního polyethylenu. Jelikož BMC materiál uvolňuje ze směsi styren, tak je LDPE pytel odstraněn těsně před zpracováním. Materiály jsou dostupné v různých kombinacích pryskyřic, přísad a výztuh. Na materiály jsou kladeny vysoké nároky, co se týká povrchového lesku, rozměrové stability a výborných mechanických vlastností.(11)

Složení směsi:

- polymerní matrice: nejčastěji používané jsou epoxidové pryskyřice a nenasycené polyesterové pryskyřice, náš materiál je vyroben z polyesterové pryskyřice
- nevyztužující plniva: zahušťovadla, minerální plniva, separační činidla a aditiva
- vyztužující plniva: krátká sekaná skelná vlákna

Jednotlivé složky budou podrobně popsány níže.



Obr. 6. Bulk Moulding Compound (12)

BMC se svou strukturou a složením velmi podobá materiálu SMC (sheet moulding compound). Ve své podstatě se jedná téměř o totožné materiály. SMC jsou také kompozitní materiály vyztužené skleněnými vlákny. Ovšem obsah skla se pohybuje v rozmezí 10 % - 60% . Délka skleněné výztuže bývá okolo 25mm náhodně ukládaných, což je trochu více než u BMC. SMC materiály se výhradně lisují a k dodavateli se dodávají ve formě plátů navinutých na rolích. Především se používají pro větší části vylisovaných výrobků. (13)

Často se BMC materiály zaměňují s lamináty, vyrobené ze skelných rohoží. Svou strukturou i vlastnostmi si jsou také podobné. Polyesterové lisovací hmoty se však nevyznačují tak výtečnými vlastnostmi, jako jiné skelné lamináty vyrobené odlišnými technikami, překonají však jiné lisovací hmoty. Oproti skelným laminátům mají větší rázovou a vrubovou houževnatost, kvalitnější tekutost při nižších lisovacích tlacích, lepší modul pružnosti a menší smrštitivost.

Předností lisovaných premixů je především nižší cena výrobků, než můžeme získat u laminátů ze skleněných rohoží, ale také i rychlost lisování produktů různých tvarů a šířek stěn. Svou těstovitou konzistencí se liší od obvyklých lisovacích hmot na bázi fenolických a močovinných pryskyřic.

BMC se vyznačují výtečnými elektroizolačními vlastnostmi, tepelnou a chemickou rezistencí, proporcionální stabilitou a rychlým vytvrzováním za nízkých tlaků. Mezi zdůrazňované nedostatky se řadí menší obsah skla ve hmotách, což má za následek menší pevnost než skelné lamináty. Při špatném umístění hmoty do formy vznikají oblasti s jednosměrně orientovanými vlákny s následkem menší pevnosti produktu. Dalšími vytýkanými nedostatky je silný zápach a kratší skladovatelnost. (1)

## 2. 1. Historie a současnost

Díky svému složení, se premixy řadí mezi typické lisovací hmoty a jsou určené pro jiné aplikace než lamináty. Jedna studie uvádí, že jedna z příčin vzniku premixů byl důvod nutnosti zpracovat odřezky z výroby skleněných tkanin. Zásadní byl zřejmě jiný důvod. (14, 1)

Jednou z možných příčin pro vznik lisovacích polyesterových pryskyřic s krátkými skleněnými vlákny, byla pevnost a komplikovaná tvarovatelnost skleněných rohoží. Skelné rohože či tkaniny jsou totiž nepoddajné a hůře tvarovatelné pro tvarově složité výrobky. Nesnáze tvořily i výrobky s různou tloušťkou stěn. Z toho důvodu se vývoj a výroba, soustředila na výrobu premixů. Díky svému složení, lze s nimi vyrábět díly s přesnou tloušťkou stěn.

I přes prvotní komplikace způsobené nevědomostí při zpracování těstovitých hmot, se prudce zvyšuje jejich výroba v řadě států. Nejdříve se prosadily v automobilovém průmyslu a v pozdějších letech také i v elektrotechnickém a jiném průmyslu. Objemově byla nejrozšířenější výroba ve Spojených státech amerických, kdy spotřeba premixů v roce 1958 byla okolo 35 000 tun. V Evropě se výroba rozvinula kolem roku 1950, především v elektrotechnickém odvětví. (14, 1)

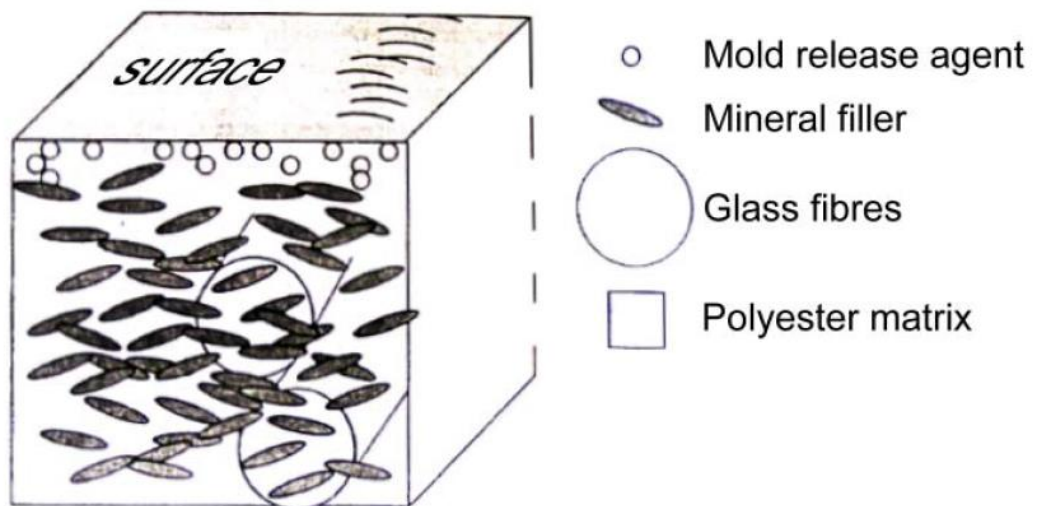
V dnešní době se výroba rozšířila po celém světě. V automobilovém průmyslu se používají na výrobu světlometů, reflektorů, krytů motorů a další. Očekává se, že se budou používat především jako kryty motorů v elektrických a hybridních vozech. (15) BMC materiály jsou také používány v elektronice, domácích spotřebičích, dopravě a průmyslu. Výrobci se na trhu rozdělují podle krajů na Asijský, Evropský trh, Severní Ameriku a ostatní. Největším producentem je Asie, představuje až 35% z celkového objemu výroby. Největšími dodavateli BMC materiálů z hlediska inovací, investic, výzkumu a vývoje jsou Citadel Plastics, IDI Composites, Polynt, Premix, Lorenc a Showa Denko. (16)

## **2.2. Materiály pro výrobu polyesterových premixů**

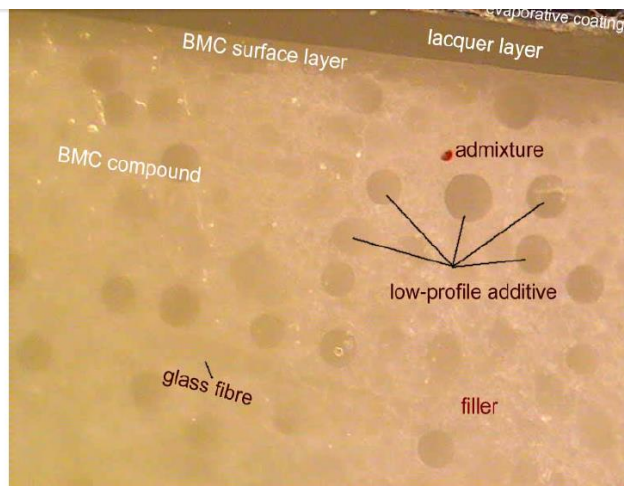
Polyesterové lisovací hmoty se vyznačují různým složením směsi, přesné složení bývá obvykle vysoce utajovanou informací. Dle druhu základních prvků a obsahu složek, se mění především forma a vzhled výsledného výrobku. Procentuální zastoupení singulárních složek ve směsi se pohybuje v zastoupení, které je uvedeno v Tab. 1.(vnitřní struktura BMC materiálu je znázorněna na Obr. 7.). (1) Na Obr. 8. je znázorněna mikroskopická struktura vzorku.

Složky	Procentuální zastoupení
Polyesterová pryskyřice	20 – 45 váhových%
Vyztužující plnivo	20 – 40 váh. %
Nevyztužující plnivo	20 – 70 váh. %
Iniciátor	0,2 – 1 váh. %
Mazivo	0,5 – 3 váh. %

Tab. 1. Procentuální zastoupení singulárních složek (1)



Obr. 7. Vnitřní struktura BMC materiálu (11, 17)



Obr. 8. Řez BMC materiálu pod mikroskopem (11)

Pro správnou funkci a získání zmíněných vlastností BMC je velmi důležitá přítomnost všech složek. Ještě v nevytvrzeném premixu vytváří složky jednu kapalnou fázi. Vlivem chemické přeměny se reaktoplasty stávají netavitelnými a nerozpustnými. Teplem tvrditelné syntetické pryskyřice jsou základní složkou lisovacích hmot s malou molekulovou váhou. Oddělenou skupinu vytváří vláknitá vyztužující plniva. Díky jejich přítomnosti se podstatně zvýší tuhost a rázová pevnost pojiva. (1)

Plniva se přidávají do pojiva za účelem zvýšit odolnost, pevnost, tvarovou stálost, zpracovatelnost, ale také i pro snížení hořlavosti, smrštění a ceny.

Pod pojmem aditiva rozumíme takové látky, jejichž malým množstvím, ovlivníme takové vlastnosti, jako je zdokonalení smáčení vláken, odvodušnění pryskyřic, zmírnění stárnutí a degradaci pryskyřic.

Mohou se také použít pigmenty pro zbarvení pryskyřic. Musí ovšem splňovat uspokojující kryvost, stabilitu vůči UV záření a odolnost povětrnostním podmínkám. Nejčastěji se používají anorganické a organické pigmenty. (2)

Aplikovaná zahušťovadla se v pryskyřici velmi obtížně dispergují, což způsobuje velmi nepravidelné zahušťování a tedy i zhoršenou jakost výlisku. Pro parciální řešení tohoto problému se do směsi mohou přidat povrchově aktivní látky, jako je například ethylenoxidové alifatické kyseliny. (18)

### 2.2.1. Pojivo – nenasycení polyesterové pryskyřice (UP – R)

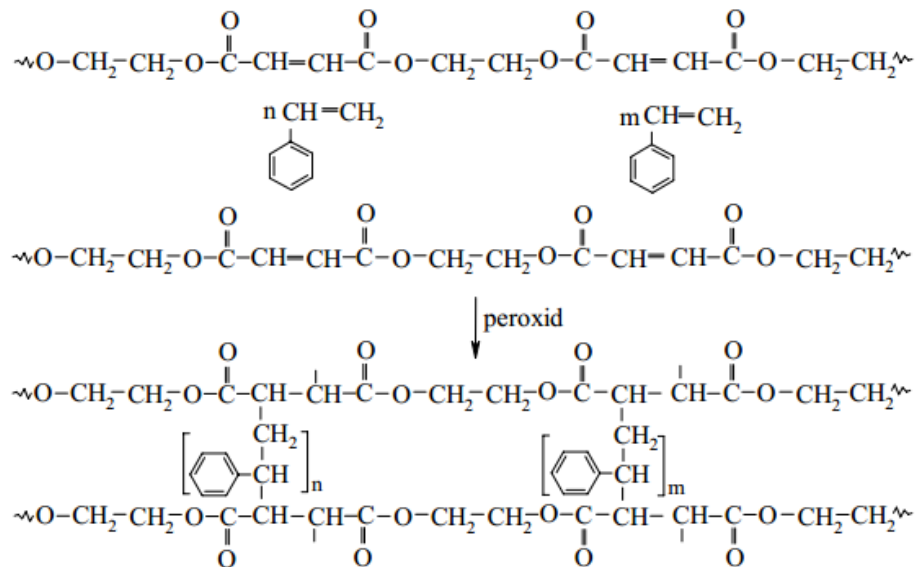
Polyesterové lisovací hmoty se vyrábějí z nenasycené polyesterové pryskyřice. Řadí se mezi nejdůležitější typy reaktivních pryskyřic a patří do skupiny reaktoplastů. Jsou známy již od roku 1936 a nejčastěji se uplatňují ve formě kompozitů. (3) Ve Spojených Státech Amerických firma Ellis Foster vyvinula těsně před druhou světovou válkou nenasycené polyesterové pryskyřice, které ve velmi blízké době nabyly rozsáhlého technického významu.

Pojmenování nenasycené polyesterové pryskyřice ovšem není do jisté míry přesné. Jedná se o roztok nenasyceného polyesteru v kapalném reaktivním rozpouštědle (monomeru), to je za určitých podmínek schopné s nenasyceným polyesterem reagovat. Názvoslovně správně hovoříme tedy o nenasyceném polyesteru rozpuštěném v reaktivním monomeru, tvořící nenasycenou polyesterovou pryskyřici. (14)

Nenasycené polyesterové pryskyřice jsou viskózní a lepkavé lineární roztoky bezbarvé až nažloutlé barvy se styrenovým zápachem. Základní složkou je lineární polyester, který se připravuje esterifikací nasycených a nenasycených dikarboxylových kyselin (např. fumarová, maleinová kyselina) s glykoly (např. 1,2- propylenglykol).

Směs se rozpouští v monomerním rozpouštědle, nejčastěji ve styrenu. Reakce probíhá radikálovou kopolymerací. Kopolymerace obsahuje tři kroky: iniciaci (otevření dvojně vazby), propagaci (růst) a terminaci (zastavení reakce). Krátké oligomerní řetězce vytváří při síťování styrenové můstky. Jako iniciátory vytvrzovacích reakcí se používá zpravidla organických peroxidů. Ty zahajují vytvrzující proces při tepelném rozpadu na reaktivní volné radikály. Při vytvrzování přechází kapalná pryskyřice v nerozpustnou, netavitelnou a tvrdou hmotu. Při vytvrzování vzniká sesíťovaná struktura, znázorněno na Obr. 9.. Dochází přitom k exotermní reakci. Se zvyšující se teplotou roste také rychlost vytvrzování. Pro zabránění předčasné polymeraci při skladování a regulaci vytvrzování se používá inhibitorů. (3, 19, 20)





Obr. 9. Radikálová kopolymerace polyesteru se styrenem (20)

Spojení reaktivního monomeru s nenasyceným polyesterem má mnoho předností. Při zpracování je vzniklá směs kapalná a velmi snadno s ní jde manipulovat. Efektivně probíhá za použití vhodných iniciátorů vytvrzování. (14) Výsledná pryskyřice má tedy nízkou viskozitou, dobré smáčením vláken, poměrně lehce ovladatelnou rychlost vytvrzování a nízkou cenou.

Pro stavbu makromolekul je zásadní délka polyesterového řetězce a obsah dvojných vazeb. Čím je větší obsah dvojných vazeb, tím je pryskyřice reaktivnější a vyšší hustota sítě kopolymeru. Pro dosažení velkého počtu síťovacích míst je důležité vytvrzovat při vysokých teplotách. Pryskyřice vyráběné lisováním potřebují zcela vytvrdit, aby se zabránilo nežádoucímu změnám při jejich aplikaci, jako je například smrštění, nasákavost a chemická odolnost. Při vytvrzování se neuvolňují žádné těkavé zplodiny.

Vlivem chemické přeměny a tepelným zpracováním dochází u nenasycené polyesterové pryskyřice k velkému objemovému smrštění. Může se pohybovat až okolo 9%. Smrštění je způsobeno velkým obsahem dvojných vazeb, když není příliš mnoho vazeb ještě spojeno. Množství zesíťovaných míst zpomaluje pohyblivost řetězců a pryskyřice přechází do formy gelu. Následkem je smrštění. U BMC lisovacích hmot lze smrštění ovlivnit přidávkou plniv, vyztužujících vláken a aditiv. (21)

Největší význam pro výrobu premixů mají reologické vlastnosti pryskyřice. Při teplotě zpracování je rovněž významná rychlost vytvrzování.

Základní úlohou pryskyřice je transportovat všechny složky směsi do celé části lisovací formy. Dislokace plniv musí být co nejrovnoměrnější. Místa s různým obsahem pojiva nebo výztuže a různé defekty jsou zpravidla zapříčiněné nevyhovující viskozitou pojiva při teplotě zpracování. (1)

Vlastnosti lisovacích hmot lze měnit výběrem výchozích surovin, jako je druh a množství nenasyčené a nasycené dikarboxylové kyseliny, druhem a množstvím síťujícího monomeru, relativní molekulovou hmotností polyesteru, druhem a množstvím inhibitoru a vytvrzovacími systémy a podmínky (Modifikace vlastností nenasyčené polyesterové pryskyřice je znázorněno na Obr. 10.). (3, 14)

Vlastnosti pryskyřice		Dosažitelná změnou skladby	Dosažitelná pomocí přísad
Důležitá pro zpracování	Nízkoviskozní	Nízkomolekulární pryskyřice	Přídavek styrenu
	Tixotropní	Nevhodné	Vysokodisperzní kyselina křemičitá
	Se sníženou emisí	Nevhodné	Parafin
	Rychle tvrdnoucí, resp. krátká zpracovatelnost	Nevhodné	Urychlovač
	Dlouhá zpracovatelnost	Nevhodné	Inhibitory
	UV-vytvrzovaná	Fotoreaktivní funkční skupiny	Fotoiniciátory
Důležitá pro tepelné mechanické vlastnosti	Tvarově stálá za vysoké teploty	Vysoce reaktivní vysokomolekulární pryskyřice, např. na bázi kyseliny izoftalové a na bázi neopentylglykolu	Nevhodné
	Flexibilní	Nízkoreaktivní pryskyřice kyseliny adipové a trietylenglykolu	
	Chemicky odolná	Vysoce reaktivní pryskyřice, např. na bázi kyseliny izoftalové, neopentylglykolu a cyklických diolů	
Důležitá pro dlouhodobé chování	Světlostálá	Nevhodné	UV absorbér
	Nehořlavá	Nevhodné	Hydroxid hlinitý, chlorparafin

Obr. 10. Modifikace vlastností nenasyčené polyesterové pryskyřice (3)

### 2.2.2. Nevyztužující plniva a pigmenty

Plniva se nazývají inertní přísady přidávané do pryskyřice ve větším množství. Jsou velmi důležitou složkou lisovacích hmot. Díky své hmotnosti zvyšují hmotnost BMC. Především

se tedy používají pro snížení výdajů na suroviny a k řízení konzistence hmoty. Zkvalitňuje také povrch, mechanickou a chemickou odolnost výlisku, snižuje vnitřní pnutí, smršťivost ale také i nasákavost. Obsah plniv v premixech se pohybuje v rozmezí 30% až 60%. (1, 14)

### 2.2.2.1. Zahušťovadla

UP pryskyřice používané pro BMC a SMC se obecně zahušťují pro snadnou manipulaci před lisováním a pro lepší propojení s vlákny při vytvrzení. Obecně je známo, že přidáním zahušťovadel do směsi zvýšíme viskozitu.

Nejpoužívanějším zahušťovadlem v průmyslu je oxid hořečnatý. Má velmi nízkou cenu a vysokou zahušťovací schopností. Zahušťovací reakce jsou však pomalé a viskozita zahuštěné pryskyřice je citlivá na změny vlhkosti a teploty. (22)

Základní forma oxidu hořečnatého je bílý prášek bez zápachu s vysokou teplotou tání a varu. V přírodě se vyskytuje jako minerál periklas. Fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v Tab. 2., mechanické vlastnosti jsou uvedeny v Tab. 3. (23)

Empirický vzorec:	MgO
Molární hmotnost:	40,30 g/mol
Relativní hustota:	3,5 g/cm <sup>3</sup>
Bod tání:	2.852°C
Bod varu:	3.600°C
Součinitel teplotní roztažnosti:	10,8. 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Provozní teplota:	1980 – 2130°C
Tepelná vodivost:	42 W/m.K
Měrný odpor:	10 <sup>14</sup> – 10 <sup>15</sup> Ω.cm
Měrné teplo:	877 J/kg.K
Hodnota pH při 25°C	9 - 10

Tab. 2. Fyzikální vlastnosti MgO (23)

Youngův modul pružnosti:	250 GPa
Pevnost v tahu:	100 – 150 MPa
Tvrdość Vickers:	5 – 7 GPa
Lomová houževnatost:	2,7 – 2,8 MPa.m <sup>1/2</sup>
Poissonovo číslo:	0,2 – 0,37

Tab. 3. Mechanické vlastnosti MgO (23)

MgO vzniká tepelným rozkladem uhličitanu hořečnatého, magnezitu. Dalším důležitým zdrojem je mořská voda a nánosy solí bohaté na MgO. (23)

Oxid hořečnatý má velmi široké uplatnění. Používá se v řadě domácností, průmyslu, ale také i jako součást potravinových doplňků. Řadí se jako jedna z nejvýhodnějších surovin pro vyložení vysokých pecí při výrobě železa. (23)

#### 2.2.2.2. *Minerální plniva*

Jako jedna z nejlevnějších minerálních plniv, pro zlepšení fyzikálních vlastností a pro zvětšení objemu, se nejčastěji používá uhličitan vápenatý.(1)

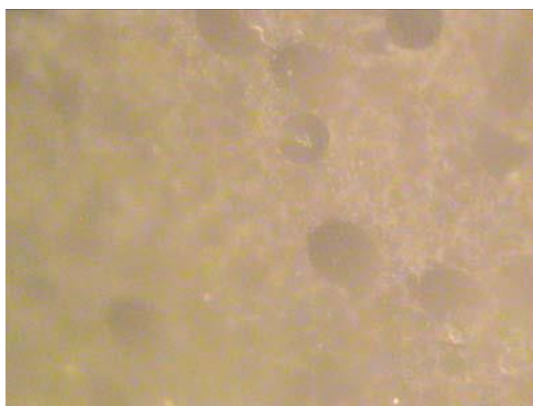
Skládá se z minerálního krystalu, který se vyskytuje ve formě křídly, nebo vápence (Na Obr. 11. Je znázorněn uhličitan vápenatý). (24)



Obr. 11. Uhličitan vápenatý (25)

Používá se v široké řadě polymerních materiálů pro zlepšení mechanických, reologických a optických vlastností. V dřívější době se používal jako plnivo ke snížení nákladů, ale v dnešní době je navržen pro různé požadavky nových moderních produktů. Pro zlepšení manipulace a disperze se povrchově ošetřuje stearátem. (26)

Vápenec má velmi malé a jemné částice, díky čemuž je velmi hojné zastoupení ve směsi. Pod mikroskopem jej téměř není vidět. Na Obr. 12. je vápenec znázorněn jako bílo – šedá hmota v BMC směsi. Na Obr. 13. je kontrast zvýrazněn červenou barvou. Je zde lépe znázorněn obsah plniva ve směsi. (11)



Obr. 12. Čistý BMC (11)



Obr. 13. Obarvený BMC (11)

### **2.2.2.3. *SeparáčnÍ činidla***

SeparáčnÍ činidla se řadí mezi další typ nevyztužujícího plniva, nejčastěji používaný je stearát vápníku. Uvnitř formy probíhají vytvrzovací reakce, které jsou velmi rychlé. Prostřednictvím polyesterové pryskyřice, která se vytvrzuje reaktivním monomerem do tuhé matrice, jsou všechny složky svázány dohromady. SeparáčnÍ činidlo spolu s významným množstvím pryskyřice při lisování migruje k povrchu, kde vytváří mastnou vrstvu. Umožňuje snadné vyjmutí výrobku z formy a vytváří hladký povrch výrobku. Díky této exotermické reakci expandují a zabrání se smrštění, nebo jiné změně tvaru, dokud není výrobek zcela vytvrzen. (27, 11)

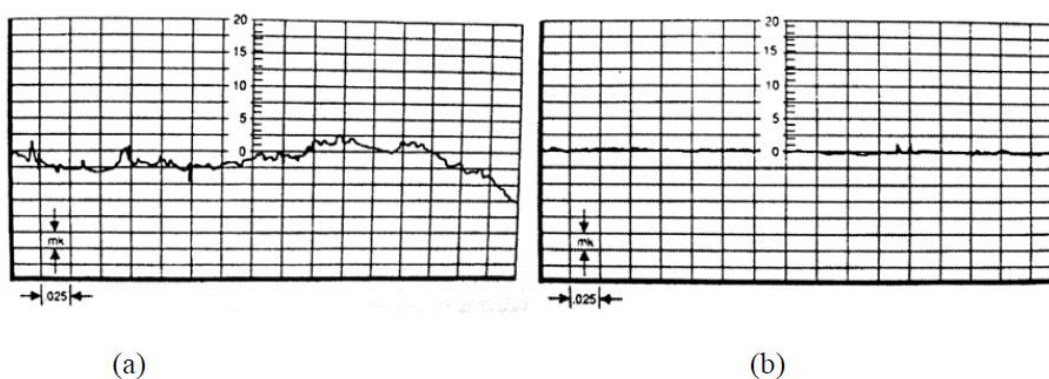
### **2.2.2.4. *Aditiva***

V dnešní době je již dobře známo, že přidáním malého množství termoplastů, často nazývané jako nízkoprofilové přísady LP, se ovlivní u nenasycených UP smrštění v průběhu vytvrzení. Účinky těchto přísad byly zkoumány mnoha výzkumnými pracovníky. (22)

Již od roku 1970 je prokázáno, že přidáním malého množství termoplastů do BMC, měl výsledný produkt téměř nulové smrštění a velmi hladký povrch. (28)

Mechanismus LP je složitý. Závisí na mnoha faktorech, jako je teplota, tlak, koncentrace styrenu, reaktivitě UP, polaritě LPA a typu iniciátoru. (28)

Aditiva mají teplotu varu v pozdějších stádiích, důsledkem vyšších teplot. Díky tomu dochází k polymeraci později, než bez použití aditiv. Obsažený styren ve směsi aditiva absorbuje. Uvnitř směsi se tak při lisování vytvoří tlak, který eliminuje srážení. Tvarovou nestálost můžeme snížit až na 0,04%. (11, 29) Pro tento účel můžeme použít v malém množství 3 – 5 % termoplastické polymery, jako jsou polyvinyl acetát, polymetylmakrylát a nebo také polyuretan, kopolymer styrenu, polyvinylchloridu a jiné. Přísady se používají ve formě 30 – 40% roztoku distribuované ve styrenu, nebo jako přísada v modifikované pryskyřici. Kompozity s přidavkem LP se vyznačují velmi výborným hladkým povrchem (Znázorněno na Obr. 14.) (21)



Obr. 14. Snímek z profilometru pro BMC materiály, (a) bez přidavku LP, (b) s přidavkem LP (11, 21)

### 2.2.3. Vytuzující plniva – skelná vlákna

Produktům sklářských výrobků jsou skelná vlákna. Technologie produkce skla je známa již od roku 1800 před našim letopočtem. Již první výrobci skla dokázali z roztavené skloviny vyjmout vlákna. Archeologické objevy v Číně (dynastie Han 206 let př. n. l. až 220 let n. l.) prokázaly nálezy s obsahem objemných skleněných vláken podobné současnému E – sklu. Jedny z prvních zmínek o technickém využití skleněných vláken jsou zaznamenány koncem 19. století. Největší zájem o vlákna byl vyvolán roku 1893 v Chicagu, kdy E. D. Lingey z rozpálených konců tyčí vytáhl pramenec vlasů a navinul je na rotující buben vel-

kého průměru. První patent na kompozitní materiál vyztužený vlákny byl podán roku 1916 panem R. Kempem. (30)

Vyztužující vlákna se do směsí přidávají za účelem zvýšit pevnost. Mohou se použít skleněná, azbestová, nebo polyamidová vlákna.

Používají se pouze ty materiály, které jsou pevnější než matrice a mají k ní dostatečnou adhezi. U premixů bylo dosaženo nejlepších výsledků použitím skleněných vláken.

Vlákna se používají výhradně s průměrem 9 mikronů, tažené z bezalkalických sklovin typu E ve formě pramence rozsekané na délky 6 až 20mm (Na Obr. 15. jsou znázorněny sekaná skleněná vlákna). Směsi mají vyšší koncentraci obsahu plniva a nižší obsah skleněné výztuže. Obsah skleněné výztuže bývá obvykle 10% - 30%. (1, 31)



Obr. 15. Sekané skleněné vlákno (32)

Surovina v podobě vláken se jako konstrukční element používá velmi vzácně. Pozoruhodnou skupinou vzniká až v kompaktní podobě. Vlákna vyztužená polymery se skládají z vláken se značnou měrnou pevností, odolností a tuhostí z pevně adaptabilním úložným materiálem – matricí. (3)

Hlavní složkou skleněných vláken je především oxid křemičitý. Dalšími prvky, které jsou v něm obsaženy, jsou oxidy vápníku, boru, hliníku, železa a hořčíku. Dle složení se dělí na typy: E, S, A, C skla (znázorněno v Obr. 16.). Nejpoužívanější pro výrobu vláken je E-sklo. (33)



# Druhy skleněných vláken

Označení skla	Použití	Složení v % :	Pevnost (GPa)	Prodloužení při lomu (%)
E	Elektrické izolace	55 SiO <sub>2</sub> , 11 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 6 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 18 CaO, 5 MgO	3	3
S	Vysokopevnostní kompozity	65 SiO <sub>2</sub> , 25 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 10 MgO	5	5
A	Tepelné izolace	72 SiO <sub>2</sub> , 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 MgO, 10 CaO, 14 K <sub>2</sub> O		
C (Pyrex)	Chemické aplikace	65 SiO <sub>2</sub> , 4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 6 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 MgO, 14 CaO, 9 K <sub>2</sub> O	2	2

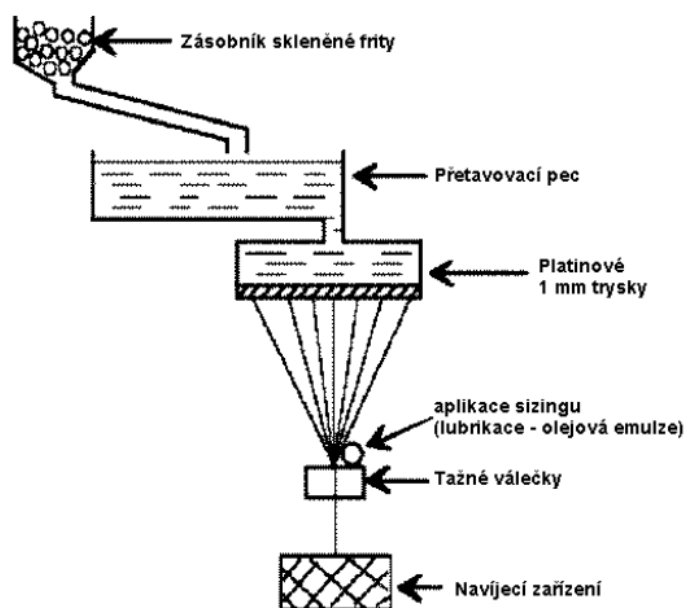
Obr. 16. Druhy skleněných vláken (34)

Výjimečné vlastnosti skla jako pevnost a modul pružnosti jsou dány především jeho amorfní strukturou kovalentně svázanými tetraedry, kde je atom křemíku centrální a kyslíkové atomy na okrajích. Vytváří se velmi pevná třídímenzionální síť. Ovlivňování vlastností, jako je pevnost, tuhost, či formovatelnost se ovlivňuje přidávkou prvků vápníku, sodíku, nebo draslíku. To je způsobeno díky vytváření iontových vazeb s kyslíkovými atomy a narušení tetraedrů. Krystalizační struktura u vláken je nežádoucí, neboť se snižují důležité mechanické vlastnosti. Další významnou vlastností je izotropnost – ve směru osy vláken má modul pružnosti stejnou hodnotu, jako ve směru kolmém k vláknům. BMC materiály obsahují náhodně orientovaná vlákna, náhodně mísená s nerovnoměrnou distribucí složek v celém objemu. (33)

Skleněná vlákna se vytváří tažením směsi oxidů křemíku z taveniny s malým obsahem oxidů alkalických kovů sodíku, nebo draslíku (výroba skleněných vláken je znázorněna na Obr. 17.). Nutný průměr vláken se získá dlužením proudu skla tekoucího tryskami ve dnu

zvlákňovací hlavy. Výsledný průměr je určen odlišností rychlostí vytékání skloviny a rychlosti odtahování vlákna. (35)

## Výroba skleněných vláken



Obr. 17. Výroba skleněných vláken (34)

V dnešní době se bez skleněných vláken kompozitní materiály neobejdou. Světová produkce vláken v roce 2001 vzrostla na 2,5 milionu tun, přičemž je spotřeba rozdělena: 37% dopravní aplikace, 25% elektrické a elektronické produkty, 31% stavební výrobky, 5% sportovní výrobky a 1% zahrnuje ostatní aplikace. (30)

### 2.3. Vlastnosti BMC

#### 2.3.1. Viskozita

Vlastnosti materiálu podmiňuje viskozita. Viskozita je definována jako vnitřní tření v reálné tekutině. Udává informaci, jak se tekutina deformuje v toku.

Účinkem vnitřních sil se kapaliny trvale deformují, tečou. Síly působící proti toku ovlivňují rychlost toku kapaliny, ten se zvětšuje s působením větších vnějších sil s menšími vnitřními síly. Transformace materiálu při smykovém napětí, je charakterizována rychlostí smykové deformace a popisuje jej Newtonův zákon, kterým se řídí newtonské kapaliny v oblasti laminárního proudění (vztah je popsán na Obr. 18.). Plastické, pseudoplastické a diletantní kapaliny se tímto zákonem neřídí a nazývají se neneutonské.

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy},$$

Obr. 18. Závislost tečného napětí na rychlosti smykové deformace (36)

- $\tau$  popisuje smykové napětí,
- $\frac{dv}{dy}$  popisuje gradient rychlosti kolmý ke směru proudění
- $\eta$  určuje dynamickou viskozitu (konstantu úměrnosti).

Jednotkou dynamické viskozity je Pa.s. Kinematická viskozita je určena podílem dynamické viskozity a hustoty kapaliny. Jednotkou kinematické viskozity je  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , nejčastěji se používá při měření na kapilárních viskozimetrech. Dynamickou a kinematickou viskozitu rozlišujeme dle způsobu měření. (36, 37) Pro popsání neneutonských kapalin bylo sestaveno několik reologických modelů, které popisují několik empirických rovnic (vybrané druhy rovnic jsou znázorněny na Obr. 19.). (38)

Číslo	Název funkce	rovnice
1	Lineární funkce	$\tau = \eta \cdot j$
2	Ostwald	$\tau = A \cdot j^B$
3	Steiger Ory	$j = A \cdot \tau + B \cdot \tau^3$
4	Parabolická	$\tau = A + B \tau + C \cdot \tau^2$
5	Logaritmická	$\tau = A + B \cdot \ln j$
6	Hyperbolická	$\tau = A + \frac{B}{j}$
7	Cassoin	$\sqrt{\tau} - \sqrt{A} = \sqrt{B} \cdot \sqrt{j}$

Obr. 19. Rovnice popisující neneutonské chování tekutin (38)

Pro určení viskozity je rozhodující faktorem teplota a při vysokých tlacích také tlak. S rostoucí teplotou viskozita klesá, s rostoucím tlakem viskozita roste. (36, 37)

Podle chování při toku se BMC materiály řadí mezi neneutonské materiály. Ty se od newtonských kapalin liší komplikovanějším chováním při toku a závislostí viskozity na rychlosti smykové deformace. (36, 37)

Výchozí premixová směs se při vytvrzování mění na pevnou, tvorbou pevných vazeb mezi pryskyřicí, katalyzátorem a monomerem. Řadí se mezi méně viskózní látky. Při vytvrzovací reakci nejprve reagují vznikající radikály s molekulami inhibitoru polyesterové pryskyřice. Teplota pryskyřice prozatím zůstává konstantní. Vlastní polymerace nastává až po spotřebování molekul inhibitoru. Teplota stoupá pomocí exotermního reakčního tepla a urychluje se vytvrzování. Viskozita při tomto procesu stoupá exponenciálně. Při lisování nesmí dojít k profiltrování pryskyřice, proto musí mít pryskyřice velkou reaktivitu, nepatrnou tendenci k tvorbě trhlin při vytvrzování a především vysokou viskozitu při lisovacích teplotách. Při lisování by měl být pokles viskozity co nejmenší. Obecně je známo, že čím je větší viskozita, tím se lépe rozděljuje výztuž a plnivo ve hmotě. (1, 3, 14)

Lisovací hmoty pojímající skelné výztuže potřebují pojivo o viskozitě min. 10000 cP 25°C. Jinak ve výliscích vznikají vady. Defekty mohou vzniknout v případě, že se sníží viskozita při zvýšení teploty až do doby, kdy se projeví odpory brzdící tok vláken (pojivo proudí rychleji než výztuž). Plnivo časem vytváří spleť výztuže, kdy stěsněné pojivo roz-

trhne překážející vlákna a vytváří zóny prázdné na výztuž. Při nižších viskozitách tak vznikají místa bohatší na vlákna, nebo pojiva. Mohou také vznikat jednosměrně uspořádané vlákna v dlouhých pásech. Těchto vad se postupně zmenšuje, pokud se zvyšuje viskozita. Se zvyšující teplotou viskozita klesá, proto je velmi důležité, aby pryskyřice měla co nejmenší teplotní koeficient viskozity. Z převážné části je viskozita závislá na obsahu styrenu, v pryskyřici bývá okolo 30 – 50%. Pro dokonalejší prosycení vláken a lepší zpracovatelnost snížíme viskozitu pryskyřice zvýšením obsahu styrenu ve směsi. V dnešní době řada výrobců viskozitu upravuje pomocí MgO. (1, 3)

Viskozita je také ovlivněna velikostí částic ve směsi. Čím jsou částice menší, tím rychleji vzrůstá viskozita.

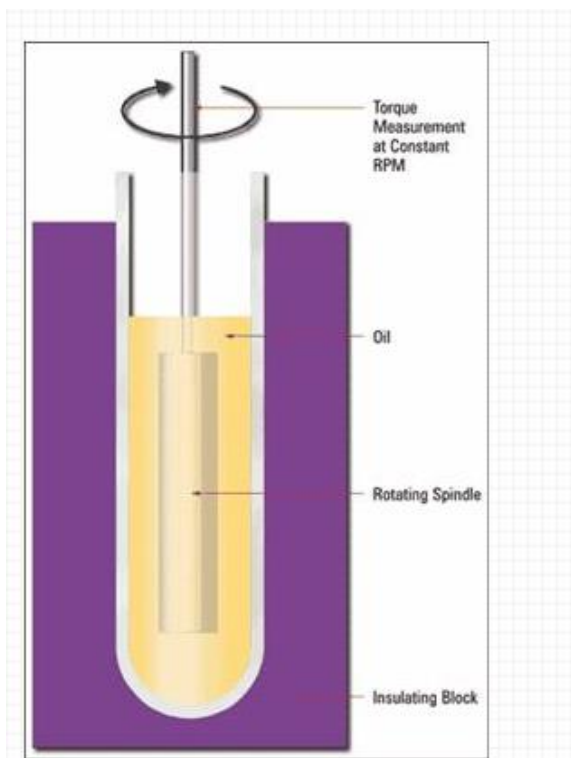
Základní zkouškou je zkouška spotřeby oleje. Se zvyšující viskozitou se zvyšuje spotřeba oleje.

Vlastnosti směsi jsou rovněž závislé na rychlosti poklesu viskozity směsi s teplotou. V praxi se při výrobě premixů upravuje viskozita směsí temperancí hnětacích strojů.

Viskozitu můžeme měřit na různých přístrojích- tělískový, kapilární, rotační a výtokový viskozimetr. (3)

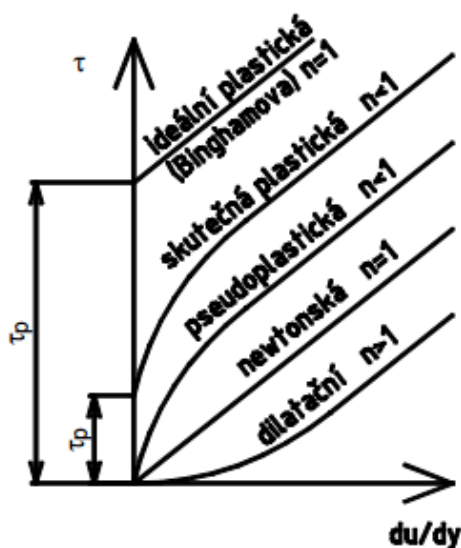
### ***2.3.1.1. Rotační viskozimetry***

Dynamickou viskozitu lze popsat pomocí rotačních viskozimetrů. Dle měření v ustáleném stavu hřídele ve vzorku se z velikosti otáčivého momentu určí viskozita (Schéma rotačního viskozimetru je znázorněno na Obr. 20.). Stanovení je založeno měření úhlové rychlosti za čas a krouticího momentu, ten vzniká vlivem odporu kapaliny. (37)



Obr. 20. Schéma rotačního viskozimetru (37)

Existuje mnoho druhů rotačních viskozimetrů. Pro nelineární kapaliny se označují jako reometry a zjišťuje se toková křivka (reogram- znázorněn na Obr. 21.). Existují reometry typu, kdy je zabezpečena neměnná rychlost otáčení s posuzovanými otáčky, nebo také reometry se stálou rychlostí otáčení, ale pozorovaným krouticím momentem. Reometry se mohou skládat z válečků kuželů nebo také desek. Rozdělují se dle toho, zda se otáčí vnitřní nebo vnější válec. (38)



Obr. 21. Reogramy neneutonských kapalin (38)

### 2.3.1.2. Tělískové viskozimetry

Tento typ viskozimetrů je založen na rychlosti pádu kuličky v tekutině, nebo na rychlosti stoupání k hladině zkušebního materiálu. Využívá se Stokesova stavu pro odpor kuličky, která se pohybuje přímočaře určitou rychlostí. Mezi tento typ viskozimetrů se řadí například Stokesův. Ten je založen na době měření pádu kuličky mezi dvěma ryskami ve skleněném válci, naplněný zkoumanou kapalinou. Řadí se sem také bublinkové viskozimetry, kde kulička je nahrazena vzduchovou bublinkou. (38)

### 2.3.1.3. Kapilární viskozimetry

Měření je založeno na hodnocení objemového průtoku kapaliny s konstantním tlakovým spádem. Sloupec měřené kapaliny vytváří tlakový spád, přičemž se mění v několika polohách jeho výška, nebo se také může měnit prostřednictvím pístu a tlakem inertního plynu. Existují i složitější typy přístrojů, kdy je konstantní objemový průtok měřené kapaliny. (38)

### 2.3.2. Bod gelace a doba zpracovatelnosti

Bod gelace je stav vytvrzení, kdy vzniká první molekula s nekonečně dlouho molekulovou hmotností. Podstatným rysem je želatinace. Je popsán jako stav, kdy již nelze vyjmout tyčinku z reagující pryskyřice. Úplné vytvrzení nastává až tehdy, když dojde k úplnému zregování všech reaktivních složek. V tomto stavu již nejsou možné další reakce. Pro nenasycené polyesterové pryskyřice, se určuje doba gelace dle ČSN EN ISO 2535.

V technických listech se také popisuje doba zpracovatelnosti. Je to doba, popisující zpracovatelnost jednotlivých směsí po jejich smísení. Při této zkoušce se nechá stát namíchaná směs bez zahřívání. V určitých intervalech se odeberou vzorky a měří se různé veličiny, například viskozita. (3)

### 2.3.3. Transformace objemu

Při vytvrzování lisovací směsi dochází k smrštění vlivem chemických a fyzikálních změn a tím i k objemovým změnám. Hmota již není nadále zpracovatelná a rozpustná v jiných rozpouštědlech.

Nenasycené polyesterové pryskyřice vytvrzují polymerací a vytváří tak velmi dlouhé radikálové řetězce, velký počet dvojných vazeb a nižší pohyblivost při menším stupni konverze. Čím vzniká více vazeb v kapalném stavu, tím je větší stupeň konverze. Smrštění při želatinaci může být vykompenzováno tečením a tím se sníží podíl smrštění po želatinaci.

Pomocí Diferenciální snímací kalorimetrie, nebo různými chemickými zkouškami se určuje bod gelace. V čase, kdy pryskyřice želatinuje, se určuje stupeň vytvrzení. (3)



## 2.4. Výroba BMC

Polyesterové premixy se od sebe liší různou konzistencí a strukturou, z toho důvodu se mohou vyrábět různými technologiemi. Procesy se člení do dvou základních skupin. Metody se volí dle druhu premixu a dle objemu výroby. Jednou výrobní skupinou pro výrobu premixů je smíchání pojiva s plnivou a vlákny, druhou skupinou je impregnace práškového plniva s vlákny v pryskyřici a rozsekání vláken na stříž vhodných délek. Přípravy probíhají v hnětacích strojích, nebo také na kalandrech. Ovšem kalandrové stroje se používají pouze pro speciální materiály. (1, 39)

### 2.4.1. Hnětení

Nejrozšířenější technologií je výroba v hnětacích stojích. Hodí se pro všechny druhy polyesterových lisovacích hmot. Stroje slouží k smíchání pryskyřice s přísadami. Obsahují dvě horizontální hnětací ramena, která se otáčejí různými rychlostmi proti sobě. Při hnětení pojmají ramena materiál, komprimují jej a roztírají o vnitřní vrstvu nádoby. Efektivita je dána především rychlostí, poměrem otáček a vůli mezi rameny a nádobou. Účelem je dokonalé promísení všech složek bez porušení skleněných vláken a tím ovlivnění výsledných vlastností lisovacích hmot. (1) Nevýhodou těchto zařízení je především v případě použití kapalných složek pojiv, kdy může dojít k nalepení složek k plášti dávkovacího přístroje, eventuálně na ramena. (39)

Vzhledem na posloupnosti přidávaných prvků do stroje se volí i způsob preparace premixů. Volí se také délky pracovních operací.

Nejprve se do hnětacích strojů přidává polyesterová pryskyřice, do níž se zamíchá iniciátor (monomer) a složky se pečlivě promísí. Po té se do směsi přimíchá mazivo a nevyztužující plniva. V poslední řadě se přidává skleněná stříž. Volí se optimální doba mísení jednotlivých etap, aby nedošlo k přílišnému polámání vláken a zároveň k dostatečnému promísení. Pro práškové směsi postačí velmi krátká doba mísení, obvykle se uvádí 2 – 5 min. Suspen-

zní směsi potřebují delší čas hnětení, okolo 10min. Záleží na nich jakost hotového výlisku a prosycení pryskyřice s plniv.

Po zamísení práškových plniv do suspenze, mohou ve směsi zůstat vzduchové bublinky, které zhoršují finální jakost výlisku. Vliv na tyto bubliny má velikost a tvar částic plniva. Z toho důvodu se reguluje četnost vzduchu v premixu snížením viskozity pojiva při mísení a zvyšuje se také rychlost otáček hnětače. Skleněná výztuž se mísí obvykle okolo 2 až 5 min. (1)

#### **2.4.2. Lisování BMC materiálů**

Lisování probíhá ve vytápěných formách na hydraulických lisech. Lisovací tlaky se volí v rozmezí 30 až 150 bar. Tlaky se volí v závislosti na tloušťce stěn a obsahu vyztužujících a nevyztužujících plniv. Dle váhy výlisku se určí množství směsi a přidá se okolo 30% na přetoky. Teploty při lisování se volí okolo 160°C. Rovněž doba lisování se volí v závislosti na tloušťce výlisku, obvykle bývá okolo 120 vteřin.

Pro co nejefektivnější zatékání pojiva do všech částí formy, musí být zvolena optimální hodnota viskozity lisovací směsi. Zatékací a tvářecí pochody končí v bodě gelace. V tomto bodě dochází k 95% efektivitě vytvrzení. Exotermní radikálová kopolymerace probíhá mezi polyesterem a styrenem, kdy s rostoucí teplotou roste i rychlost rozpadu iniciátoru. Na vhodném druhu a poměru iniciátoru závisí i stupeň a rychlost vytvrzení. (3)

Nejčastěji se volí ocelové vyhřívané formy. Pro jakostní povrch výlisku se povrch forem leští a pochromuje. Ohřev je zajištěn elektricky, olejem nebo vodou. (3)

## Cíle diplomové práce

Cílem této diplomové práce je připravit v laboratorních podmínkách polyesterové lisovací hmoty (tzv. BMC) a najít vhodné parametry, kterými by bylo možné sledovat kvalitu připravovaných hmot. První část diplomové práce je zaměřena na vlastní přípravu a míchání směsí. Druhá část diplomové práce se zaměřila na hodnocení vlastností použitých surovin a vlastností připravených hmot. Zpracování BMC lisovacích hmot je výrazně ovlivněno tokovým chováním směsí během lisování a exotermní síťovací reakcí polymerní matrice. Tokové vlastnosti jsou dané zejména viskozitou polymerní matrice, obsahem a vlastnostmi jednotlivých plniv a přídavkem tzv. ztužovadel jako je MgO. Síťovací reakce závisí na vlastnostech pryskyřice a použitého iniciátoru a dalších přidaných látkách.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

### 3 POUŽITÉ MATERIÁLY

#### 3. 1. Pryskyřice E - 90

Pryskyřice E – 90 je orthoftalová nenasycená polyesterová pryskyřice určená pro výrobu SMC/BMC. Vyznačuje se vysokou reaktivitou a střední hodnotou viskozity. Vzhledem k vysoké hodnotě smáčení, může být vysoce plněná vlákny. Používá se ve směsi s LPA. Chemické vlastnosti jsou uvedené v Tab. 4., vlastnosti tekuté pryskyřice jsou uvedeny v Tab. 5.. (40)

E – 90 se užívá v řadě podnikatelských aplikací. Především se používá pro výrobu automobilových dílů, elektrických izolací a strojírenském průmyslu.

Kyselina	Ortoftalová
Urychlovač	Ne
Reaktivita	Vysoká
Glykol	Standart
modifikace	ne

Tab. 4. Chemické vlastnosti E – 90 (40)

<b>Test</b>	<b>Metoda</b>	<b>Hodnota</b>
Barva	ISO 2211	1 Gardner
Hodnota kyselosti	ISO 2114	±20% 21mg KOH/gr
Viskozita	ISO 2555	±20% 1100cps
Doba gelace	ISO 2535	±20% 9'
Exotermní peak		±5% 210°C
Obsah pevných látek		±3% 66%
Bod vzplanutí	Abel- Pernsky	33°C
stabilita	Tmavý, 20°C	3 měsíce

Tab. 5. Vlastnosti tekuté pryskyřice (40)

Hodnoty byly měřeny na přístroji Brookfield s vřetenem 3,50 rpm při 20°C.

E – 90 musí být uskladněna v tmavém a suchém místě při 5°C – 20°C. Při vyšších teplotách se doba skladovatelnosti snižuje. (40)

### 3.2. Pryskyřice E - 96

E – 96 je maleinová nenasyčená polyesterová pryskyřice určená pro výrobu SMC/BMC. Vyznačuje se vysokou reaktivitou a vysokou viskozitou. Doporučuje se používat ve směsi s LPA. Pro svou vysokou hodnotu smáčení se používá s vysokým množstvím plniva. Chemické vlastnosti jsou uvedeny v Tab. 6., v Tab. 7. jsou uvedeny vlastnosti tekuté pryskyřice. (41)

Běžně se používá pro výrobu interiérových a exteriérových automobilových dílů, kde jsou kladeny velké nároky na mechanické a tepelné odolnosti.

Kyselina	maleinová
Urychlovač	Ne
Reaktivita	Vysoká
Glykol	Standart
modifikace	ne

Tab. 6. Chemické vlastnosti E – 96 (41)

<b>Test</b>	<b>Metoda</b>	<b>Hodnota</b>
Barva	ISO 2211	1 Gardner
Hodnota kyselosti	ISO 2114	±20% 20mg KOH/gr
Viskozita	ISO 2555	±20% 3550cps
Doba gelace	ISO 2535	±20% 5'30''
Exotermní peak		±5% 220°C
Obsah pevných látek		±3% 69%
Bod vzplanutí	Abel- Pernsky	33°C
stabilita	Tmavý, 20°C	3 měsíce

Tab. 7. Vlastnosti tekuté pryskyřice (41)

Hodnoty byly měřeny na přístroji Brookfield s vřetenem 3,50 rpm při 20°C.

E – 96 musí být uskladněna v tmavém a suchém místě při 5°C – 20°C. Při vyšších teplotách se doba skladovatelnosti snižuje. (41)

### 3.3. LPA

LPA je vyroben z polymethylmethakrylátu rozpouštějící se ve styrenu. Používá se pro výrobu SMC. Doporučuje se používat ve směsi s Erco E – 96. Není vhodné použít s pigmentovou pastou, protože by výsledná směs nemusela být homogenní. Vlastnosti aditiva jsou uvedeny v Tab. 8.. (42)

LPA se užívá pro výrobky, kde je zapotřebí velmi malého smrštění a povrchů třídy A.

<b>Test</b>	<b>Metoda</b>	<b>Hodnota</b>
vhled		transparentní
Hodnota kyselosti	ISO 2114	±20% 2mg KOH/gr
Viskozita	ISO 2555	±20% 1150 cps
Obsah pevných látek		±3% 34%
Bod vzplanutí	Abel- Pernsky	33°C
stabilita	Tmavý, 20°C	6 měsíců

Tab. 8. Vlastnosti aditiva (42)

Hodnoty byly měřeny na přístroji Brookfield s vřetenem 3,50 rpm při 20°C.

Skladovací podmínky jsou stejné jako u pryskyřice E – 90, E – 96. (42)



### 3.4. TBPB – terc – butyl peroxybenzoate

- Molekulární vzorec:  $C_{11} H_{14} O_3$
- Systematický název: 2 – methyl – 2 – propanyl benzenecarboperoxoate
- Průměrná hmotnost: 194,227 Da

vzhled	bezbarvý
zápach	aromatický
hustota	1,021 g/cm <sup>3</sup> při 25°C
Bod tání	6°C – 8°C
Bod varu	75°C – 76°C / 0,2mm
Teplota rozkladu	112°C
Index lomu	1,4990

Tab. 9. Chemické a fyzikální vlastnosti TBPB (43)

### 3.5. Oxid Hořečnatý - MgO

MgO byl použit značky Luvatol MK35 od výrobce Lehmann & Voss & Co. Používá se pro řízené zahušťování nenasyčené polyesterové pryskyřice.

Chemické a fyzikální vlastnosti MgO jsou uvedeny v teoretické části v kapitole 3.1.2.1..

### **3.6. Stearan Zinečnatý**

Stearan Zinečnatý je bílý prášek, nerozpustný ve vodě.

- Molekulová hmotnost: 632,33
- Lineární vzorec:  $[\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2\text{ZN}$
- Hustota: 1.095g/cm<sup>3</sup>
- Teplota tání :118-125 °C(44)

### **3.7. Mletý Vápenec**

Pro směs BMC materiálů byl použit vápenec o velikosti 2mikrometry a 5 mikrometrů. Technická charakteristika Mletého Vápence je znázorněna v Tab. 10..

- Chemický název: CaCO<sub>3</sub>
- Forma: jemný bílý prášek
- Výroba: mletím a tříděním přírodního krystalického vápence (45)

Technická charakteristika		2VA	5VA	15VA
CaCO <sub>3</sub> + MgCO <sub>3</sub>	% min	98,5	98,5	98,5
Z toho MgCO <sub>3</sub>	% max	0,8	0,8	0,8
SiO <sub>2</sub>	% max	0,8	0,8	0,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% max	0,4	0,4	0,4
Z toho Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% max	0,1	0,1	0,1
Nerozpustný zbytek v HCl	% max	1,5	1,5	1,5
MnO	% max	0,01	0,01	0,01
SO <sub>3</sub>	% max	0,05	0,05	0,05
Bělost Ry	% min	93,7±1 ,2	97±2	88-93
Průměrná velikost částic	μm	2	5	12
Vlhkost	% max	0,2	0,3	0,5

Tab. 10. Technická charakteristika (45)

### 3.8. Skelná vlákna

Pro náš experiment byla použita krátká sekaná skelná vlákna typu E – sklo s délkou vláken 6mm.

## 4 PŘÍPRAVA SMĚSÍ BMC

Nejprve bylo třeba najít vhodné zařízení pro míchání. Vlastní míchání směsí je rozděleno na dvě fáze. V první fázi se připraví tzv. pasta a ve druhé fázi se k pastě domíchají sekaná skelná vlákna. Pasta je směs pryskyřice, iniciátoru, separátoru a dalších aditiv zlepšující vlastnosti či zpracování a hlavně plniva nejčastěji vápence, kterého se přidává velké množství a tím se z kapalně směsi se vytvoří viskózní pasta. Nejprve byla směs míchána na laboratorním hřídelovém míchadle, což bylo možné do okamžiku přidání většího obsahu vápence. Po přidání vápence se míchadlo zastavovalo a promíchání nebylo dostatečné. Poté se vyzkoušelo pro zamíchání pasty zařízení Thermomix, což je nožový mixér – principiálně podobné zařízení používané pro průmyslovou výrobu BMC.



Obr. 22. Nožový mixér Thermomix



Obr. 23. Detail míchacího elementu mixéru Thermomix

Nevýhodou tohoto zařízení bylo přehřívání směsi při přidávání většího množství vápence a nemožnost připojení chlazení. Další nevýhodou bylo obtížné čištění mixeru, neboť mixér nebyl rozebíratelný. Pro kvalitní lisovací hmotu je třeba připravit pastu homogenní. Tím, že se hmota přehřívala, nebylo možné dodržet dobu míchání a kvalita promíchání nebyla velká. Hledala se varianta zařízení, kde je možné připojit chlazení, aby nedocházelo k přehřívání a znehodnocení předčasným vytvrzením a přitom by bylo schopné zamíchat dobře od kapalné směsi až po pastovitou. Nakonec byl vyzkoušen starší typ Brabenderu Plastograph s planetovou míchačkou. Míchací nádoba je dvouplášťová s možností chlazení a stroj má dostatečný výkon pro zamíchání takovýchto past. Nádoba je hladká a hnětací hák je možné vyjmout, takže i čištění je snadné.



Obr. 24. Brabender Plastograph s planetovou míchačkou



Obr. 25. Detail planetové míchačky Brabenderu plastograph

Další fází bylo přidání sekaných vláken, to byl další problém. První pokusy ve starém kuchyňském hnětači selhaly ohnutými hnětacími háky a nedostatečně promíchanou hmotou. Další variantou byl KO-Brabender PL 2000, jenže komůrka je malá a čištění by bylo velmi náročné, pokud by to vůbec šlo, od této varianty bylo upuštěno. Neúspěšné pokusy byly prováděny i na gumárenském dvouválci. Nakonec bylo nalezeno vhodné zařízení na Ústavu výrobního inženýrství laboratorní repasovaný dvouramenný hnětič s míchadly typu sigma s regulovatelnými otáčky. Míchací nádoba dvouplášťová s možností ohřevu či chlazení.



Obr. 26. Dvouramenný hnětič s míchadly



Obr. 27. Detail míchacího elementu Dvouramenného hnětiče

Postup přípravy směsi:

Příprava směsi probíhala tak, že nejprve byly jednotlivé složky naváženy do kelímků na analytických vahách a poté se postupně dávkovaly do míchacího zařízení v tomto pořadí:

1. Prskyřice
2. TBPB
3. LPA
4. Pigment
5. Styren
6. Stearan Zn
7. Vápenec 5 $\mu$ m
8. Vápenec 2  $\mu$ m

Nejprve se důkladně zamíchaly kapalně složky cca 10 minut a poté se pomalu přisypávaly práškové složky. Po přidání poslední dávky vápence bylo třeba setřít vápenec ze stěn a



všechny důkladně vpravit do hmoty. Poté se pasta nechala míchat ještě 15 minut. Po zamíchání se pasta přenesla do hnětací nádoby druhého zařízení, ke kterému se připojilo chlazení vodou a po zapnutí hnětiče se dávkovalo sekané vlákno. Přisypávalo se tak rychle, jak jen to byl hnětič schopen zpracovat a směs se nechala míchat minimální dobu, dokud nebylo zřejmé, že je všechno sklo zamícháno. Po zamíchání skla se hmota vyndala z hnětiče. Hmota se uložila do polypropylenové fólie a zatavila. Po zatavení se ještě zabalila do hliníkové fólie, aby se zabránilo odpařování styrenu.

Byly připraveny dvě směsi s různým množstvím iniciátoru 1 a 2 %. Přesné složení je uvedené v Tab. 11.

Název složky	Směs A (2% TBPB na UP E 96)		Směs B (1% TBPB na UP E 96)	
	Hmotnost v g	hmot. %	Hmotnost v g	hmot. %
UP E 96	120	16,6	120	16,6
TBPB	2,4	0,3	1,4	0,2
LPA	80	11,1	80	11,1
Pigment	6	0,8	6	0,8
Styren	5	0,7	5	0,7
Stearan Zn	10	1,4	10	1,4
Vápenec 5 $\mu$ m	200	27,6	200	27,7
Vápenec 2 $\mu$ m	200	27,6	200	27,7
Sekané vlákno	100	13,8	100	13,8

Tab. 11. Složení lisovací hmoty

## 5 HODNOCENÍ VSTUPNÍCH SUROVIN

### 5.1. Měření viskozity

Nejprve byly změřeny viskozity jednotlivých složek pryskyřice UP E96, LPA, UP E46 s LPA a UP E90. Poté se měřily viskozity směsí pryskyřice E96 s různými poměry aditiv. Jednotlivé poměry a výsledky měření jsou uvedeny v Tab. 13., Tab. 14, Tab. 15., Tab. 16., Tab. 17., Tab. 18., Tab. 19., Tab. 20.. (46)

Jednotlivé směsi byly smíchány na hřídelovém laboratorním míchadle.

Viskozita byla měřena na viskozimetru Brookfield LVT (Obr. 28.). Ten je určen pro měření viskozity kapaliny, při daných smykových rychlostech a řadí se mezi rotační viskozimetry. (46)



Obr. 28. Viskozimetr Brookfield LVT (46)

Princip měření je založen na rotaci citlivého elementu v kapalině, při současném měření krouticího momentu. Vřeteno je vloženo v kapalině, vyrobené ze slitiny berilia a mědi. Měřená viskozita se odečítá pomocí červeného ukazatele na stupnici. Rozsah viskozity se určí použitím různých velikostí vřetena v závislosti na určitých rychlostech. Použitím největšího vřetena s největší rychlostí se získá minimální rozsah viskozity, naopak maximální rozsah se získá s nejmenším vřetenem s nejmenší rychlostí. Specifikace přístroje jsou uvedeny v Tab. 12 .. (46)

Rychlosti:	60, 30, 12, 6, 3, 1.5, 0.6, 0.3
Přesnost:	±1% rozsahu používané dané stupnice
Opakovatelnost:	±2% rozsahu používané dané stupnice
Rozsah pracovních teplot:	0°C až 40°C
Relativní vlhkost:	20% až 80%

Tab. 12. Specifikace přístroje (46)

Postup měření viskozity:

- smíchaný vzorek se v daném poměru vložil do kádinky
- na viskozimetru se nastavila potřebná rychlost a ponechal se čas k ustálení ukazovatele
- zaznamenala se hodnota odečtená na stupnici, přičemž hodnota znamená % krouticího momentu
- krouticí moment se přepočítal na viskozitu dle vzorce:
  - odečet ze stupnice x faktor = viskozita v cP (mPa.s) (46)

Vzorek	UP E 96	LPA	UPE 96 (60%) + LPA (40%)	UP E 90
Kroucí moment [%]	43,0	12,5	27,5	11,5
	43,5	12,5	29,0	12,5
	43,5	12,0	29,5	13,5
	44,0	12,0	27,0	14,5
	44,5	12,5	28,5	14,5
	45,0	12,0	28,5	15,0
	45,5		27,0	15,5
	45,5		28,0	15,5
46,0			15,5	
$\Phi$	44,5	12,3	28,1	14,2
Viskozita [mPa.s]	4450,0	1225,0	2812,5	1422,2

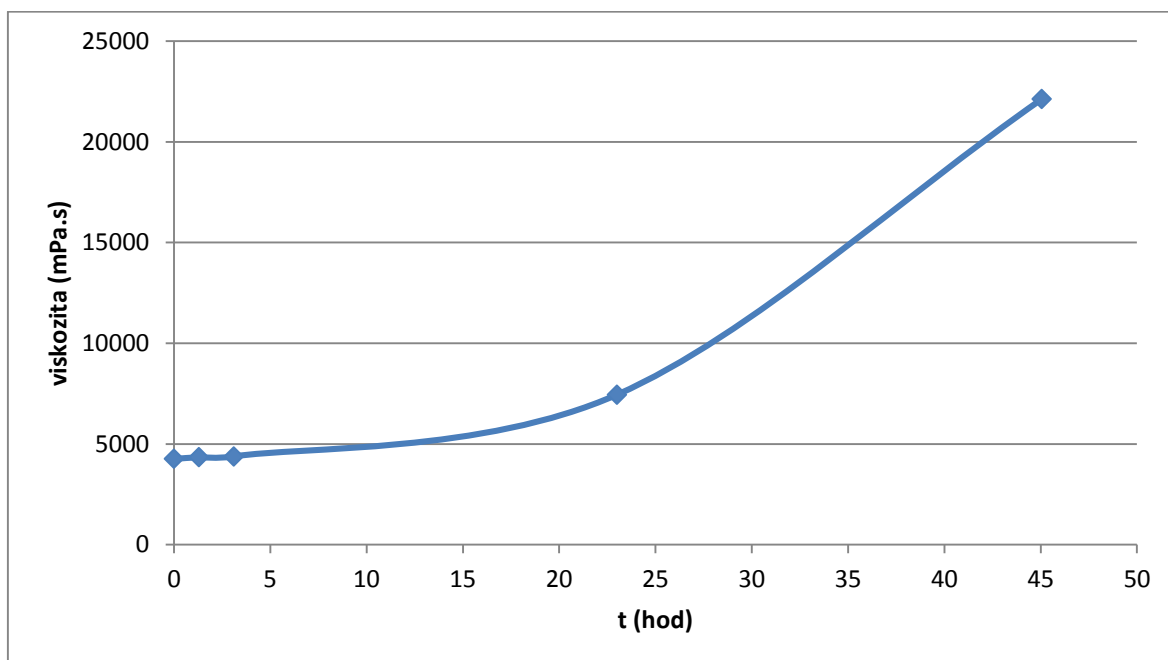
Tab. 13. Viskozimetr LVT s vřetenem č. 4 při 60 RPM (ot/min) při teplotě 24°C,  
faktor 100

vzorek	UPE 96 + LPA					
t (hod)	0					
kroucí mo- ment	32	33,5	33	32,5	32	32
$\Phi$	32,4					
Viskozita [mPa.s]	3243,8					

Tab. 14. Viskozimetr LVT s vřetenem č. 4 při 60 RPM (ot/min) při teplotě 25°C,  
faktor 100

<b>vzorek</b>	<b>UPE96 + LPA+0,5% MgO</b>				
<b>RPM</b>	60	60	60	60	12
<b>t(hod)</b>	0	1,3	3,1	23	45,05
<b>kroucí moment(%)</b>	42,6	43,4	43,8	74,5	44,3
<b>viskozita(mPa.s)</b>	4258,3	4341,7	4383,3	7450	22125

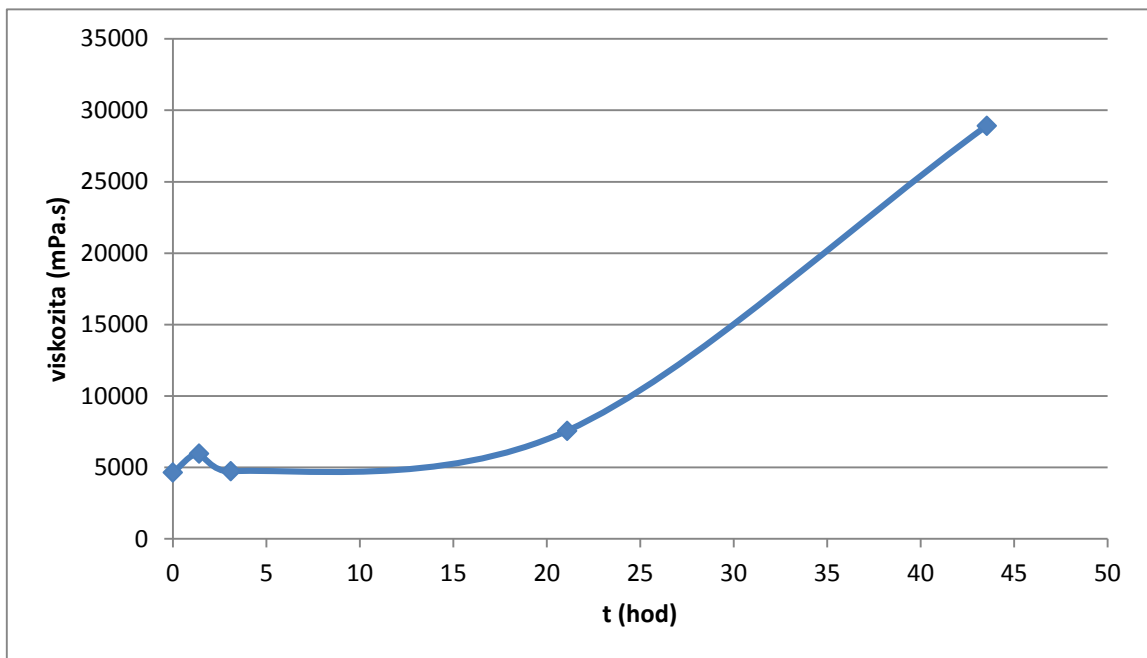
Tab. 15. Hodnoty viskozity pro směs E96 + LPA + 0,5% MgO (směs 1)



Graf. 1. Závislost viskozity na čase pro směs E 96 + LPA + 0,5% MgO

<b>vzorek</b>	<b>UPE 96 + LPA + 1% MgO</b>				
<b>RPM</b>	60	60	60	60	12
<b>t (hod)</b>	0	1,4	3,1	21,1	43,55
<b>kroucí moment(%)</b>	46,3	59,8	47,3	75,7	57,8
<b>Viskozita [mPa.s]</b>	4633,3	5975	4725	7566,7	28920,8

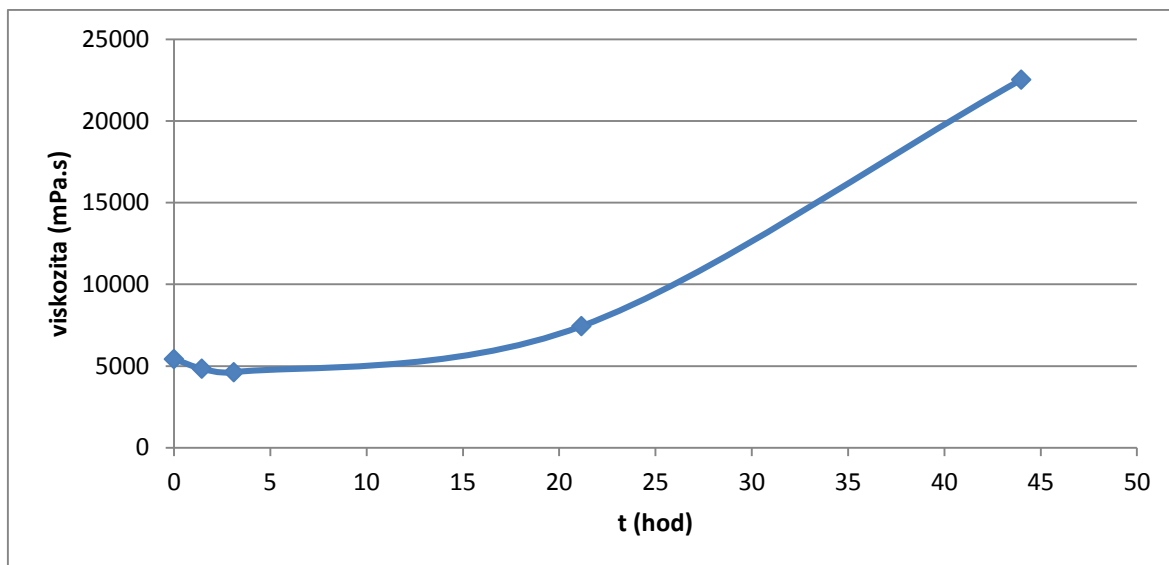
Tab. 16. Hodnoty viskozity pro směs E96 + LPA + 1% MgO (směs 2)



Graf. 2. Závislost viskozity na čase pro směs E 96 + LPA + 1% MgO

<b>vzorek</b>	<b>UPE 96 + LPA + 1.5% MgO</b>				
<b>RPM</b>	60	60	60	60	12
<b>t (hod)</b>	0	1,45	3,1	21,15	44
<b>kroučící moment(%)</b>	54,3	48,3	46,2	74,3	45,1
<b>Viskozita [mPa.s]</b>	5425	4825	4616,7	7433,3	22541,7

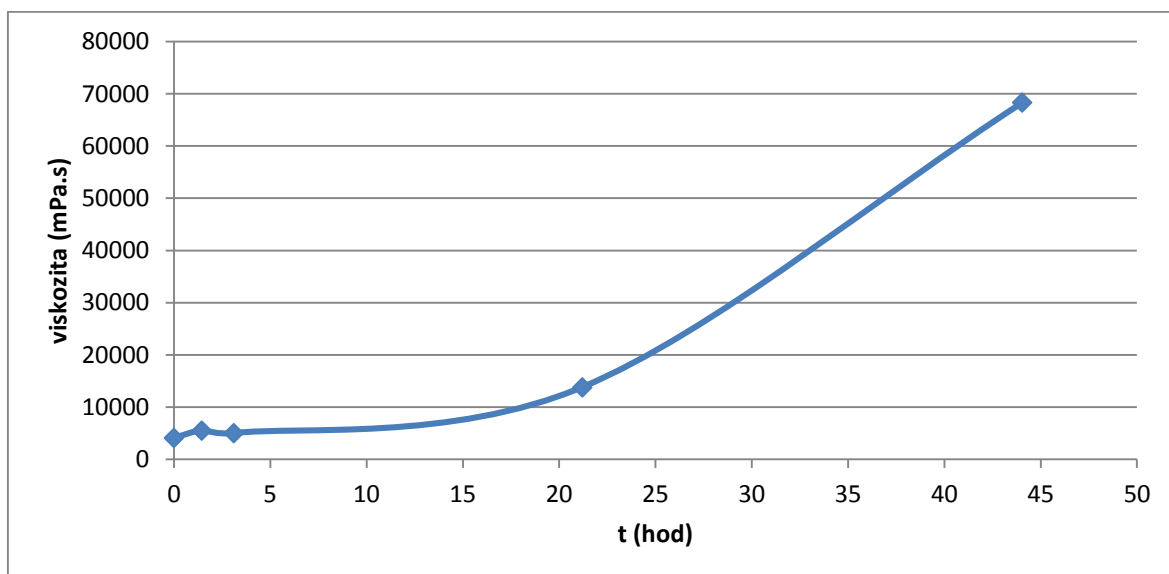
Tab. 17. Hodnoty viskozity pro směs E96 + LPA + 1,5% MgO (směs 3)



Graf. 3. Závislost viskozity na čase pro směs E 96 + LPA + 1,5% MgO

vzorek	UPE 96 + LPA + 2% MgO				
	RPM60	60	60	30	6
t (hod)	0	1,45	3,1	21,2	44,05
krouťící moment(%)	41,2	55,4	50,3	69,2	68,3
Viskozita [mPa.s]	4120	5541,7	5025	13833,3	68333,3

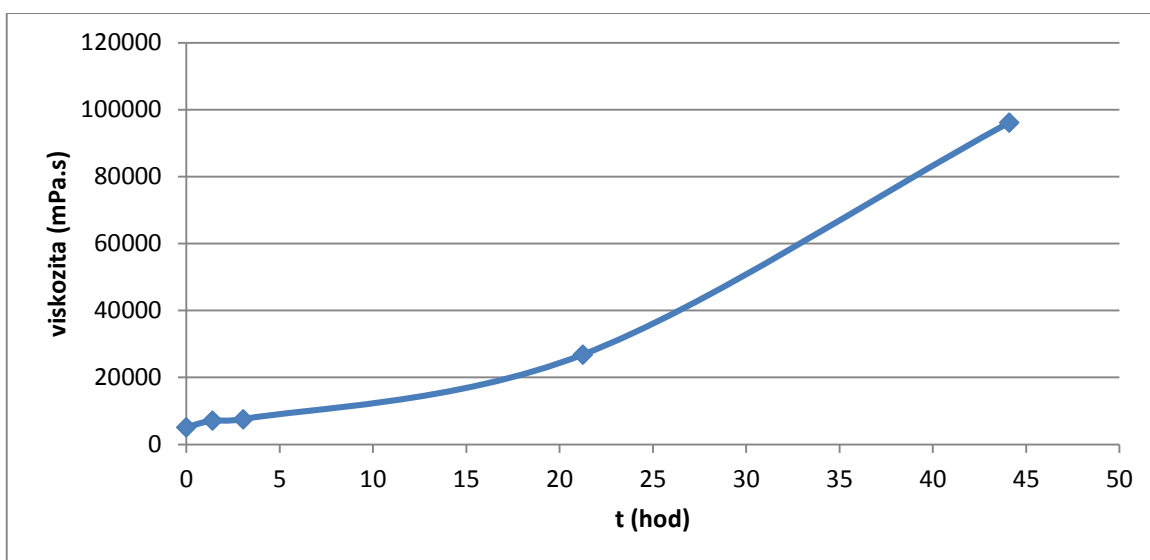
Tab. 18. Hodnoty viskozity pro směs E96 + LPA + 2% MgO (směs 4)



Graf. 4. Závislost viskozity na čase pro směs E 96 + LPA + 2% MgO

<b>vzorek</b>	<b>UP E 96 + LPA + 2,5% MgO</b>				
<b>RPM60</b>	60	60	60	12	3
<b>t (hod)</b>	0	1,4	3,05	21,25	44,1
<b>kroučící moment(%)</b>	51,5	71,3	75,5	53,7	48,1
<b>Viskozita [mPa.s]</b>	5150	7133,3	7550	26833,3	96166,7

Tab. 19. Hodnoty viskozity pro směs E96 + LPA + 2,5% MgO (směs 5)

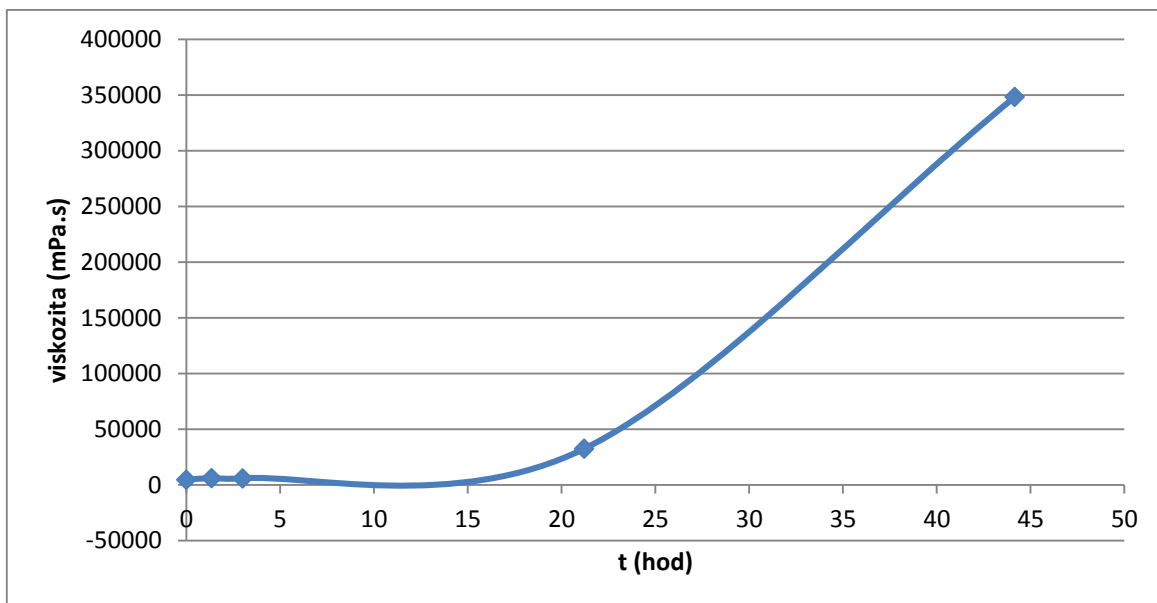


Graf. 5. Závislost viskozity na čase pro směs E 96 + LPA + 2,5% MgO

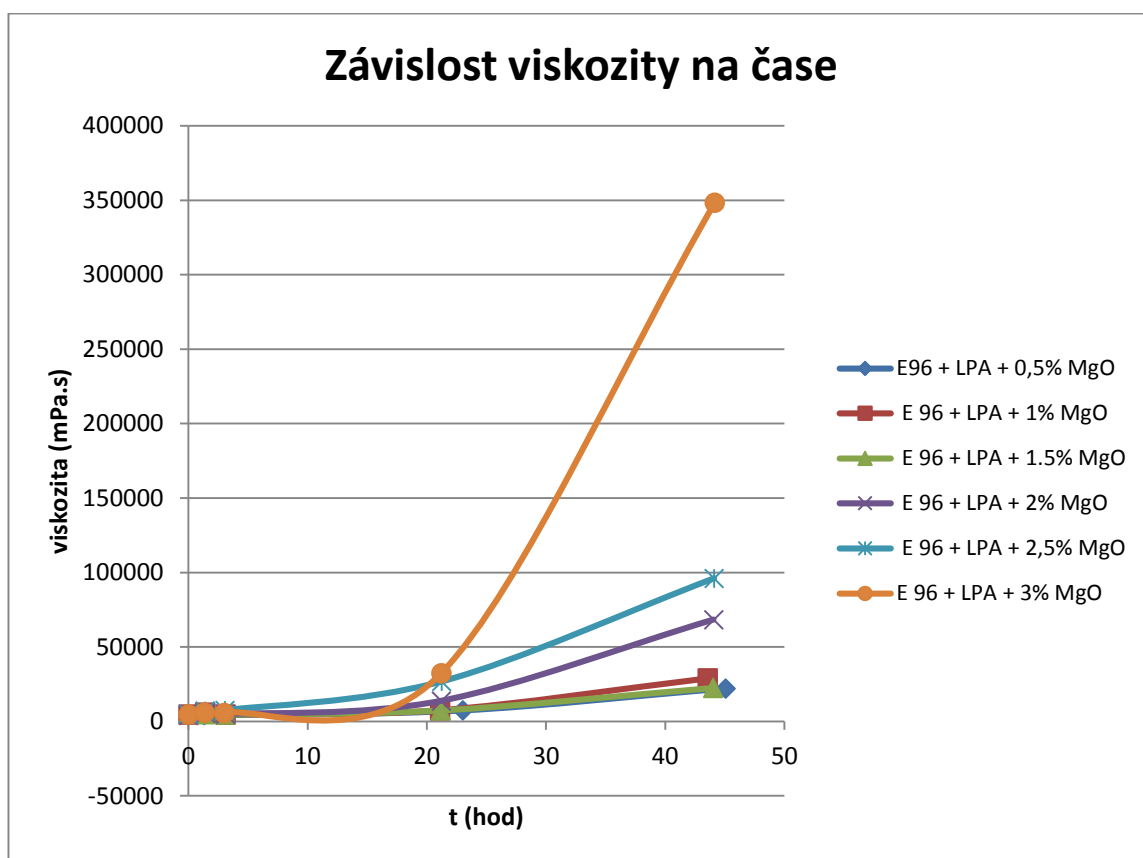
<b>vzorek</b>	<b>UP E 96 + LPA + 3% MgO</b>				
<b>RPM60</b>	60	60	60	12	1,5
<b>t (hod)</b>	0	1,35	3	21,2	44,15
<b>kroučící moment(%)</b>	47,1	60,8	58,8	64,8	87,1
<b>Viskozita [mPa.s]</b>	4708,3	6075	5875	32416,7	348333,3

Tab. 20. Hodnoty viskozity pro směs E96 + LPA + 3% MgO (směs 6)





Graf. 6. Závislost viskozity na čase pro směs E 96 + LPA + 3% MgO



Graf. 7. Závislost viskozity na čase pro všechny směsi

V Tab. 13. jsou naměřeny viskozity jednotlivých látek. Z výsledků je zřejmé, že je vhodnější pro BMC materiály použít UP E 96, než UP E 90, díky vyšší hodnotě viskozity. Vyšší hodnota viskozity je žádoucí pro lepší rozdělení výztuže a plniva ve výsledné směsi, jak je již uvedeno v teoretické části.

V Tab. 14. byla naměřena viskozita UP E 96 + LPA. Z naměřených výsledků vyplývá, že LPA mírně snižuje hodnotu viskozity. Jeho přidání do směsi je ovšem důležité pro snížení polymeračního smrštění.

V Tab. 15. – Tab. 20. jsou naměřeny viskozity pro směsi s různým obsahem MgO. Dle teoretické části, se MgO přidává do směsi za účelem zvýšení viskozity a tím působí jako zahušťovadlo. Což z měření také vyplývá. Čím je vyšší obsah MgO ve směsi, tím je hodnota viskozity větší.

Měření bylo také opakováno v různých časových intervalech. Z výsledků je zřejmé, že se viskozita s postupem času zvyšuje. Čím je vyšší obsah MgO ve směsi, tím viskozita roste rychleji. Nejvyšší hodnota viskozity byla s použitím 3% MgO ke směsi.

Vliv MgO ve směsi 1, směsi 2, směsi 3 nebylo příliš efektivní, protože nedošlo k výraznému zvýšení viskozity ani po 45 hod. Viskozita se efektivněji zvýšila až při dávkování 2% a více.

## **5.2. Stanovení spotřeby oleje**

Částicová plniva jsou obvykle primární částice, které jsou navzájem spojeny v agregátech do řetězců nebo svazků o různé hustotě, mající různou strukturu. Agregáty jsou nepravidelné a mají různý stupeň větvení. Aglomeráty vzniklé z více rozvětvených agregátů obsahují větší volný objem mezi primárními částicemi. Volný objem je rozdíl mezi objemem aglomerátu plniva a objemem kompaktního pevného tělesa – je mírou kompaktnosti agregátů tedy i mírou struktury plniv. Rozdíly ve volném objemu plniva se projeví v reologickém chování směsí i na vlastnostech vytvrzených výrobků. V praxi se volný ob-

jem charakterizuje objemem organické kapaliny, který absorbuje hmotnostní jednotka plniva tzv. olejové číslo. (47)

Množství absorbovaného oleje se provádělo dle normy ISO 787 – 5: 1980. Norma pojednává o obecném zkušebním postupu pro stanovení spotřeby oleje vzorků pigmentů nebo plniv. (48)

Chemikálie:

- Lněný olej - odpovídá požadavkům ISO 150, s číslem kyselosti 5mg – 7 mg KOH na gram

Přístroje a pomůcky:

- Deska – z broušeného skla nebo mramoru o rozměrech 300mm x 400mm
- Paletní nůž
- Byreta – o objemu 10ml dle ISO/R 385Váhy

Vzorky se odeberou dle ISO 842. Množství vzorku se odeberou dle očekávané hodnoty spotřeby oleje, dle Tab. 21.. (48)

Očekávaná spotřeba oleje v ml/100g	Navážka vzorku v g
Pod 10	20
10 -30	10
30 – 50	5
50 – 80	2
Nad 80	1

Tab. 21. Očekávaná spotřeba oleje (48)

Postup měření:

- Navážené množství vzorku se přeneslo na desku.
- Po 4 až 5 kapkách se z byrety přidával dibutylftalát – běžně používaný ve školní laboratoři, namísto lněného oleje. Po každém přidání se vzorek roztíral nožem.
- Olej se přikapával až do doby, kdy vzorek vytvořil hladkou pastovitou konzistenci.

- Na byretě se odečetlo množství oleje. (48)

Výpočet:

- Spotřeba oleje se udává v ml oleje na 100g vzorku.

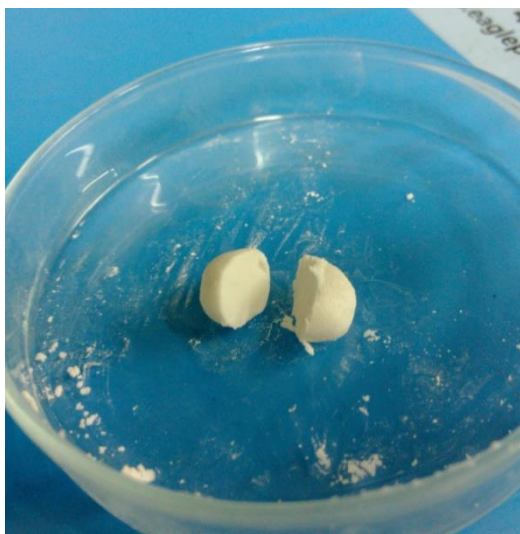
$$\frac{100 V}{m}$$

- V – objem spotřebovaného oleje v ml
- m – navážka vzorku v g (48)

Výsledky měření:

	Mletý vápenec 2 $\mu$ m		Mletý vápenec 5 $\mu$ m	
<b>Navážka vzorku (g)</b>	1,010	0,33	1,004	0,34
<b>Objem sp. oleje (ml)</b>	1,008	0,34	1,008	0,33
<b>Množství absorbovaného oleje (ml na 100g)</b>	32,67	33,73	33,86	32,74
<b><math>\Phi</math> absorbovaného oleje</b>	33,2		33,3	

Tab. 22. Výsledky měření množství absorbovaného oleje Mletého vápenec



Obr. 29. Mletý vápenec smíchaný s olejem

Množství absorbovaného oleje pro mletý vápence 2 $\mu$ m byl 33,2ml na 100g a pro mletý válenec 5 $\mu$ m byl 33,3 ml na 100g. Z naměřených výsledků vyplývá, že množství absorbovaného oleje pro oba druhy vápence jsou stejné.

### 5.3. Diferenciální skenovací kalorimetrie DSC

DSC se řadí mezi termoanalytické metody. Slouží k detekci změn zkoušeného materiálu. Měření je založeno na rozdílu tepelných toků zkoumaného vzorku a referenčního vzorku, kdy se udržuje vzorek ve zvoleném teplotním programu.

Dle programu může být nastaven izotermní scan, nebo scan dynamický. U izotermního scanu se při měření, udržuje konstantní teplota. U dynamického scanu se teplota během měření lineárně zvyšuje s nastavenou rychlostí. (49)

Pro výpočet celkového tepla uvolněného během síťovací reakce a stupně konverze se používají čtyři různé metody:

Metoda A

Při teplotách vyšších než je vytvrzovací teplota, může být celkové teplo reakce naměřené izotermním experimentem dáno přímo ze snímaného rozdílu entalpie. To platí pouze za předpokladu, že všechno vytvořené teplo během reakčního procesu bylo zaznamenáno. Pak jsou stupeň konverze vypočítat z následujícího vztahu (49) :

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{ISO}}$$

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

Tato metoda nemůže být použita, pokud materiál není zcela vytvrzen, neboť by nebylo zaznamenáno celkové teplo uvolněné během reakce (49).

Metoda B

Jestliže je provedeno po izotermním měření ještě dynamické měření až do vysoké teploty a získáno reziduální (zbytkové) teplo  $\Delta H_{\text{RES}}$ , pak to znamená, že teplo získané izotermním způsobem  $\Delta H_{\text{ISO}}$  není celkové teplo reakce. Celkové teplo reakce je pak rovno součtu tepla získaného izotermním postupem a reziduálního tepla. Pro stupeň konverze platí (49):

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{\text{ISO}} + \Delta H_{\text{RES}}}$$

#### Metoda C

Jestliže součet reziduálního tepla a tepla získaného izotermním měřením je menší, než teplo naměřené pro stejnou reakci v dynamickém měření, nelze použít předchozí metodu.

V tom případě je možno teplo získané dynamickým měřením  $\Delta H_{\text{DYN}}$  považovat za celkové teplo reakce. Stupeň konverze  $\alpha$  je dán (49):

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{\text{DYN}}}$$

#### Metoda D

Jestliže součet reakčního tepla získaného metodou A a reziduálního tepla získaného následným dynamickým scanem je menší, než teplo získané metodou C, znamená to, že jedno z nich není přesně naměřeno, protože jejich součet by měl být roven. (50) Může být chyba přisuzována části tepla, které nemůže být zaregistrována při izotermním měření z důvodu citlivosti DSC, případně se ztratí při ustalování DSC na začátku měření. V tom případě, bude jako celkové teplo reakce považováno teplo získané dynamickým postupem a  $\Delta H_t$  a  $(dH/dt)_t$  budou korigovány vzhledem k části tepla, které nebylo registrováno při izotermním postupu. Potom stupeň konverze je dán (49):

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

DSC měření bylo v této práci použito pro určení teploty, při které je zahájena vytvrzovací reakce a dále času, během kterého dojde k vytvrzení vzorku. Tyto informace jsou důležité pro zvolení zpracovatelských podmínek při lisování. Byl sledován vliv přídavku iniciátoru na průběh reakce. Iniciátor byl dávkován v poměru 1 a 2 hmotnostní % na pryskyřici. Pro tyto účely byl proveden dynamický sken od 25°C do 250°C s rychlostí ohřevu 10°C/min v inertní atmosféře. Měření probíhalo na přístroji Mettler Toledo DSC1.

Dále byl sledován vliv jednotlivých složek přidávaných do pasty BMC na parametry vytvrzovací reakce. Byla určena teplota zahájení vytvrzování, doba, po kterou probíhala reakce a celkové teplo reakce.

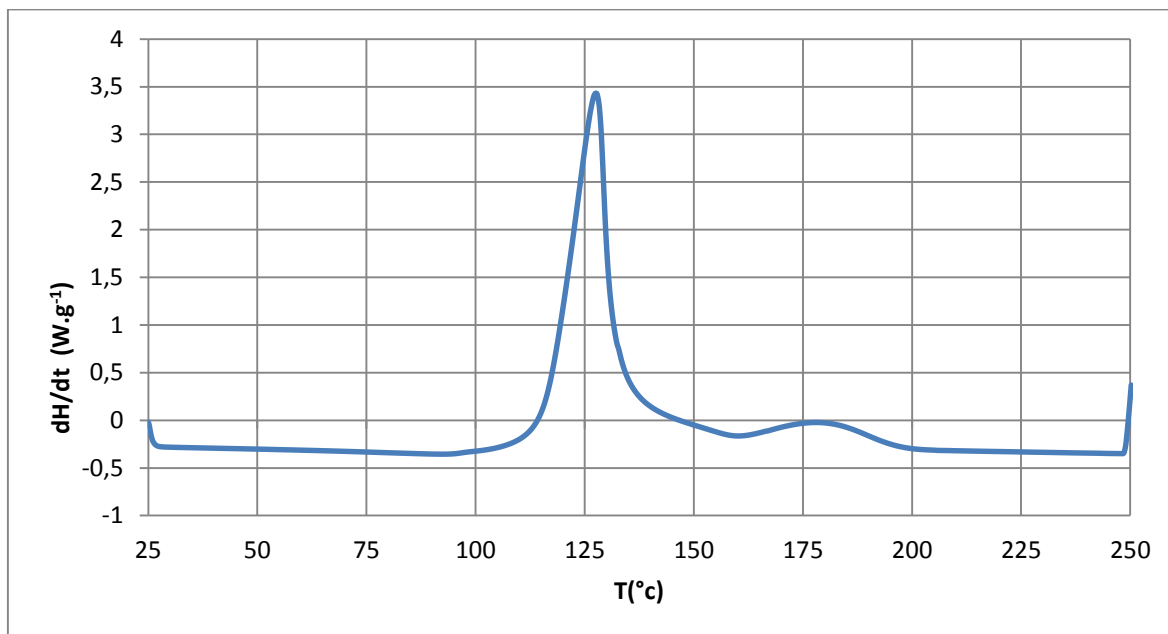
V následující tabulce Tab. 23., jsou uvedeny vzorky směsi, které byly podrobeny analýze. Vzorky byly postupně odebírány při míchání Směsi A (se 2% iniciátoru) a směsi B (s 1% iniciátoru).

Označení vzorků pro směs A	Označení vzorků pro směs B	Složení jednotlivých vzorků
<b>1A</b>	<b>1B</b>	UP E96 + TBPB
<b>2A</b>	<b>2B</b>	UP E96 + TBPB + LPA
<b>3A</b>	<b>3B</b>	UP E96 + TBPB + LPA+ pigment
<b>4A</b>	<b>4B</b>	UP E96 + TBPB + LPA+ pigment + Styren
<b>5A</b>	<b>5B</b>	UP E96 + TBPB + LPA + pigment + Styren+ Stearan Zn
<b>6A</b>	<b>6B</b>	UP E96 + TBPB + LPA+ pigment + Styren+ Stearan Zn + Vápenec

Tab. 23. Složení vzorků pro DSC analýzu

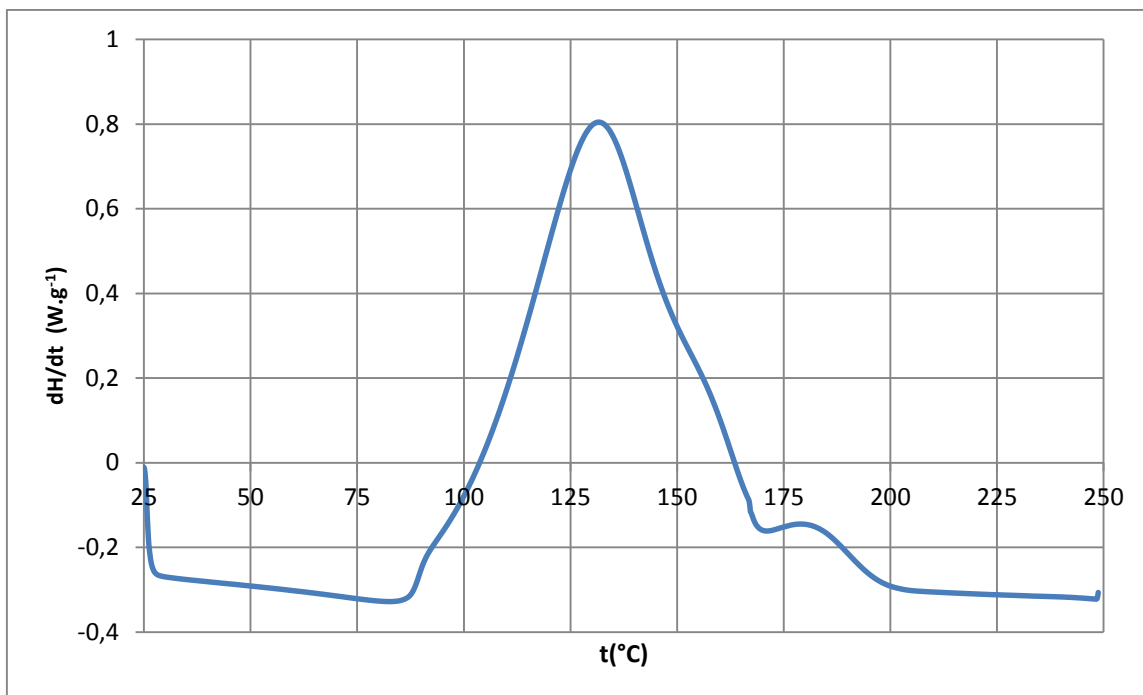
Na následujících grafech Graf. 8., Graf. 9., Graf. 10., Graf. 11., Graf. 12., Graf. 13., Graf. 14. jsou vyobrazeny termogramy dynamického experimentu pro směs A. Nejprve jsou

uvedeny termogramy pro jednotlivé vzorky zvlášť a poté následuje souhrnný graf všech vzorků pro směs A.

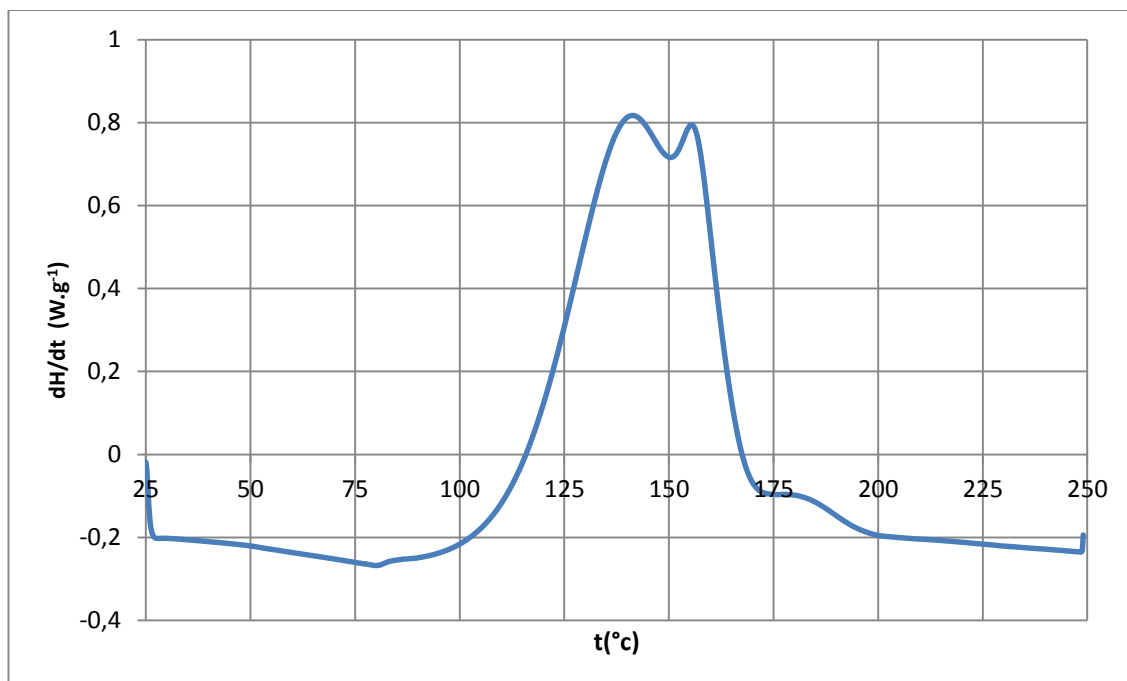


Graf. 8. Termogram z dynamického měření pro směs 1A

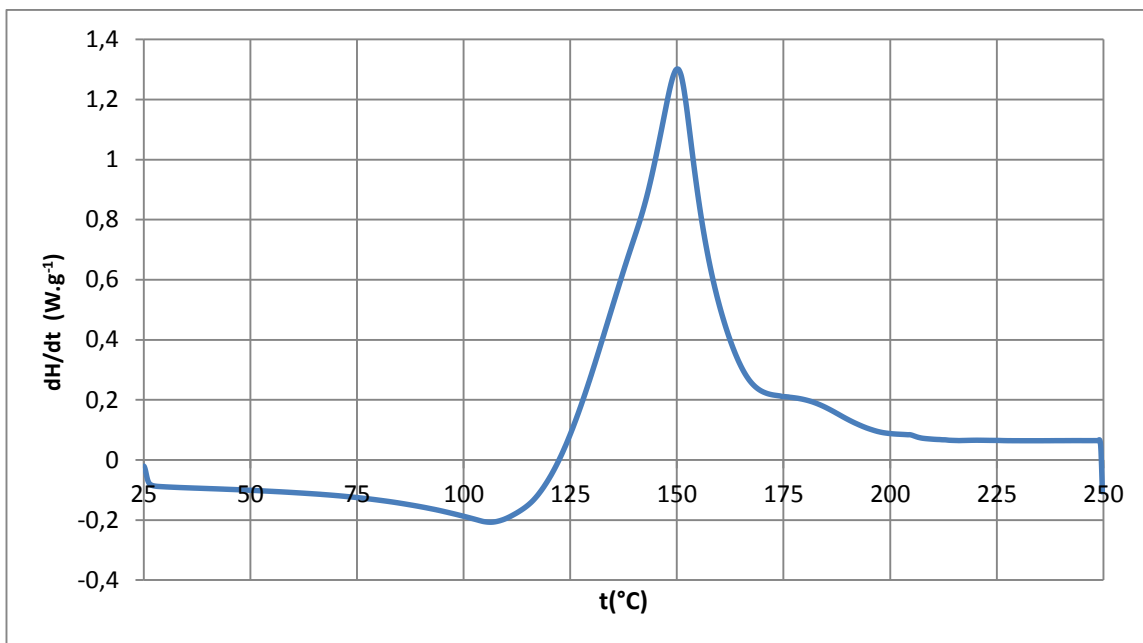




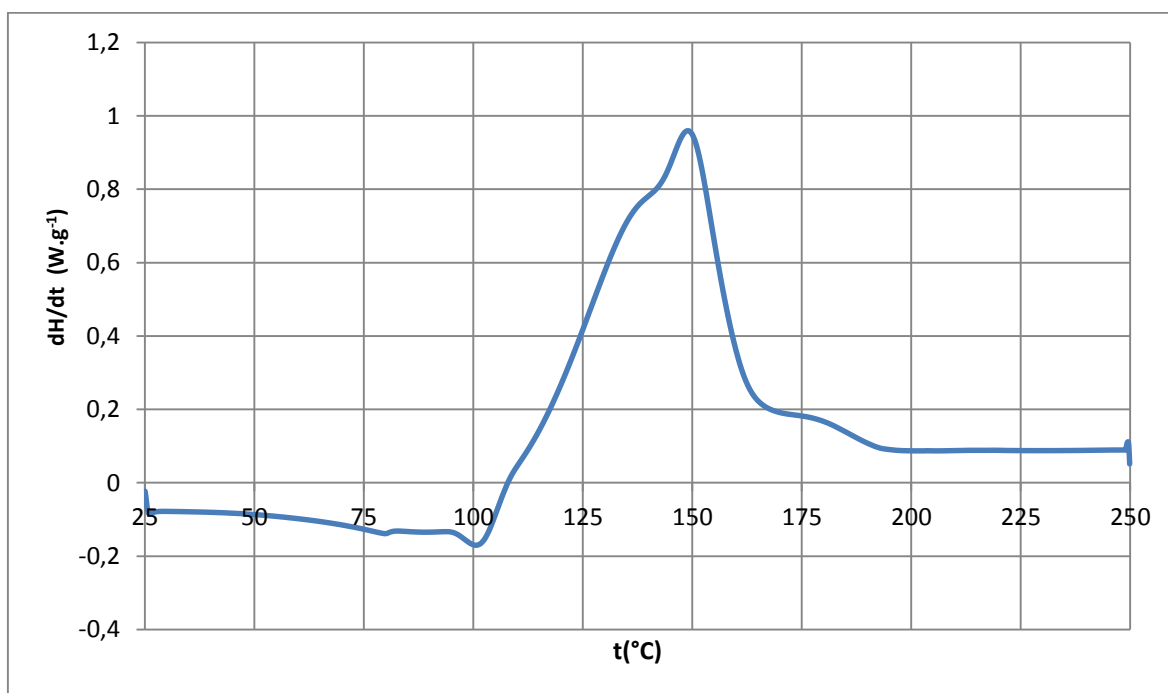
Graf. 9. Termogram z dynamického měření pro směs 2A



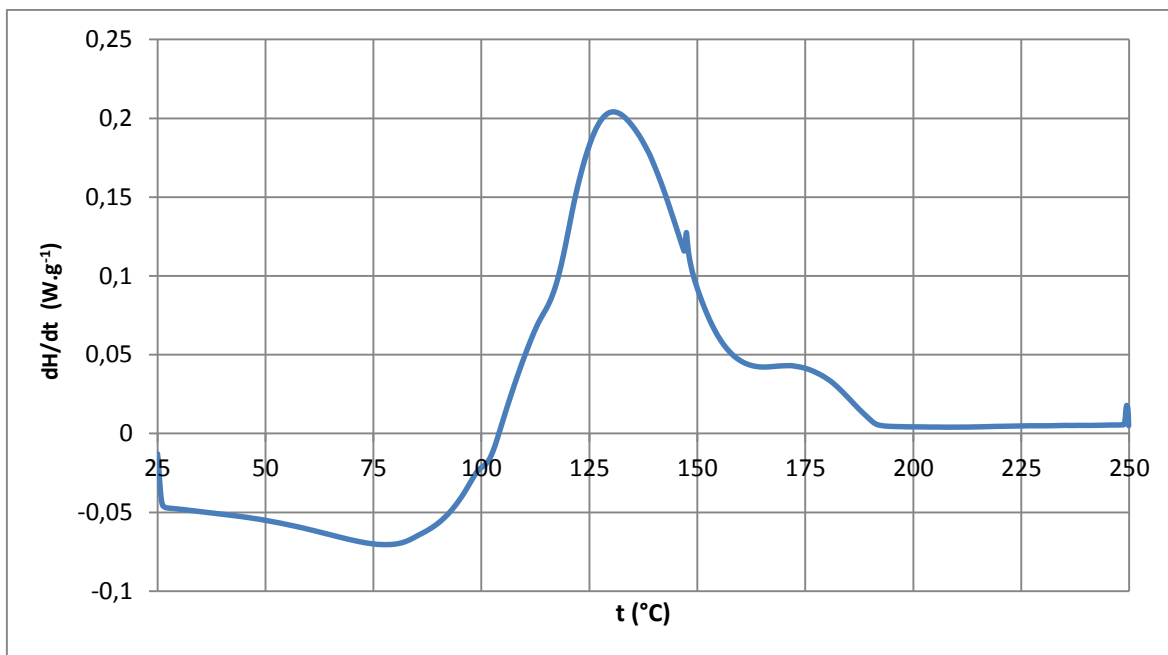
Graf. 10. Termogram z dynamického měření pro směs 3A



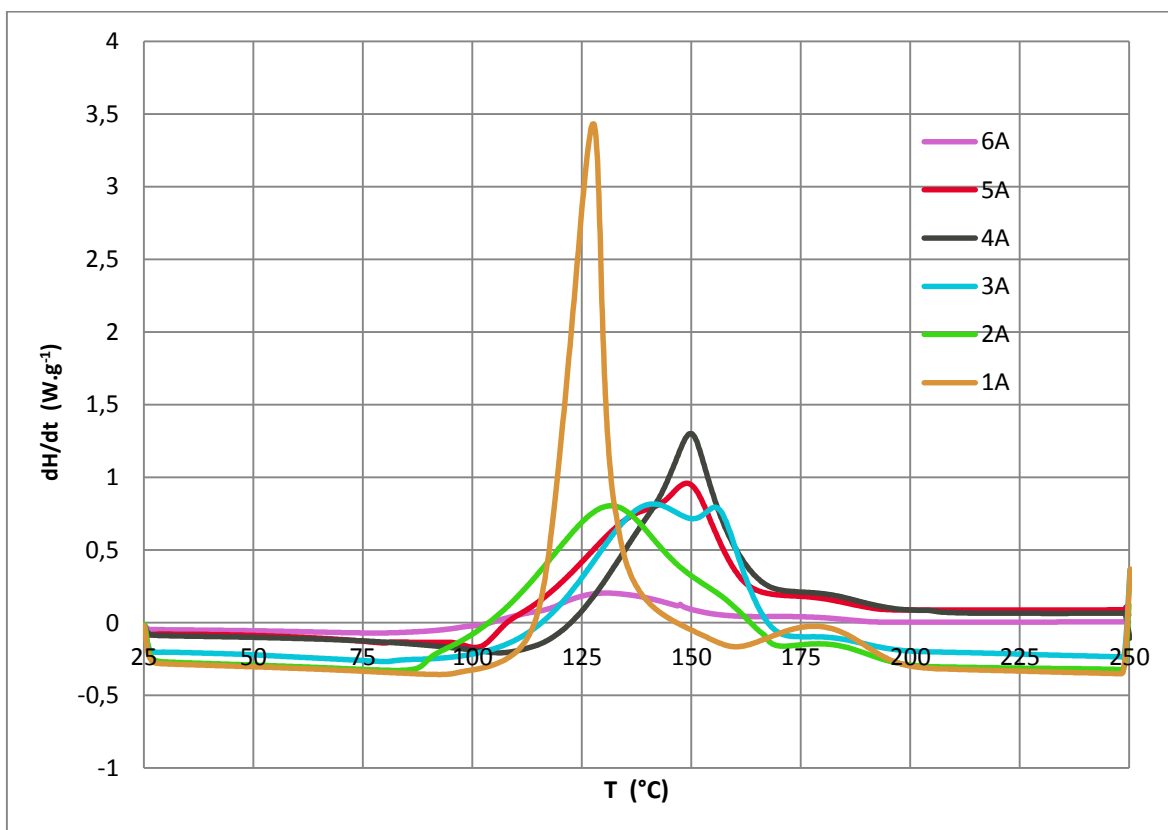
Graf. 11. Termogram z dynamického měření pro směs 4A



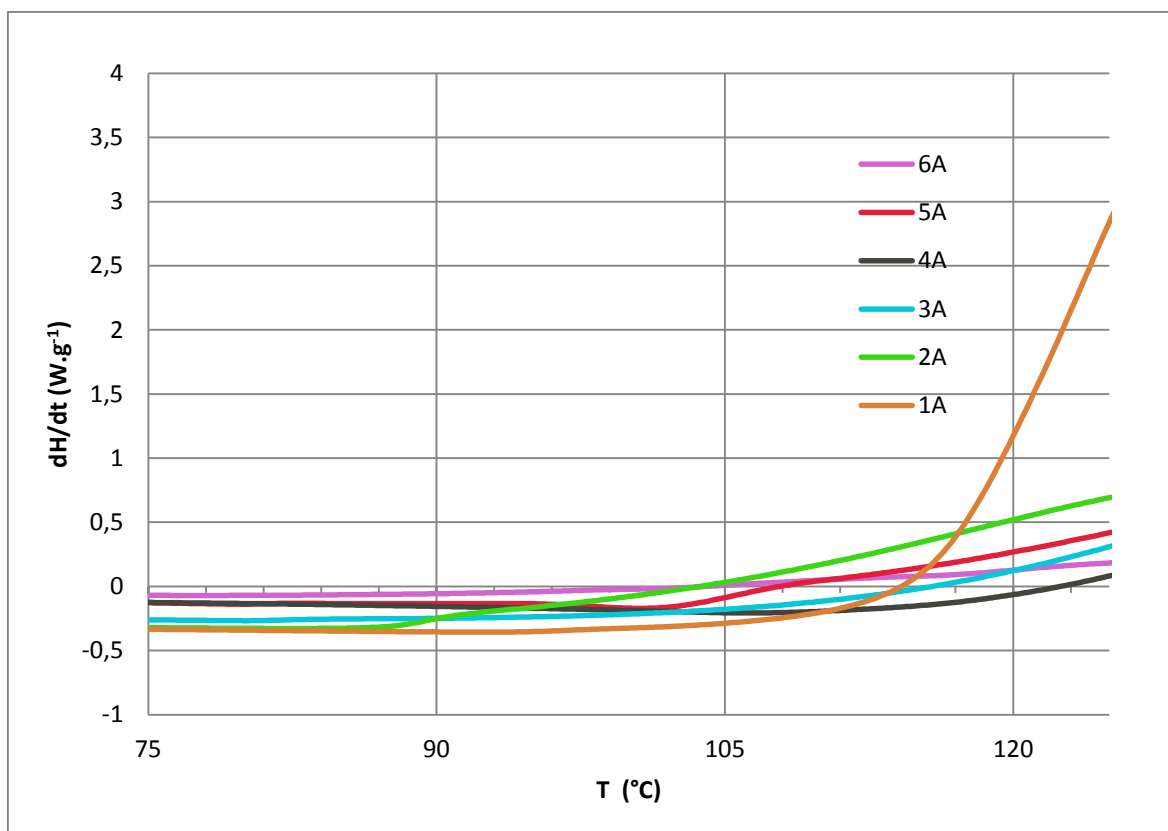
Graf. 12. Termogram z dynamického měření pro směs 5A



Graf. 13. Termogram z dynamického měření pro směs 6A



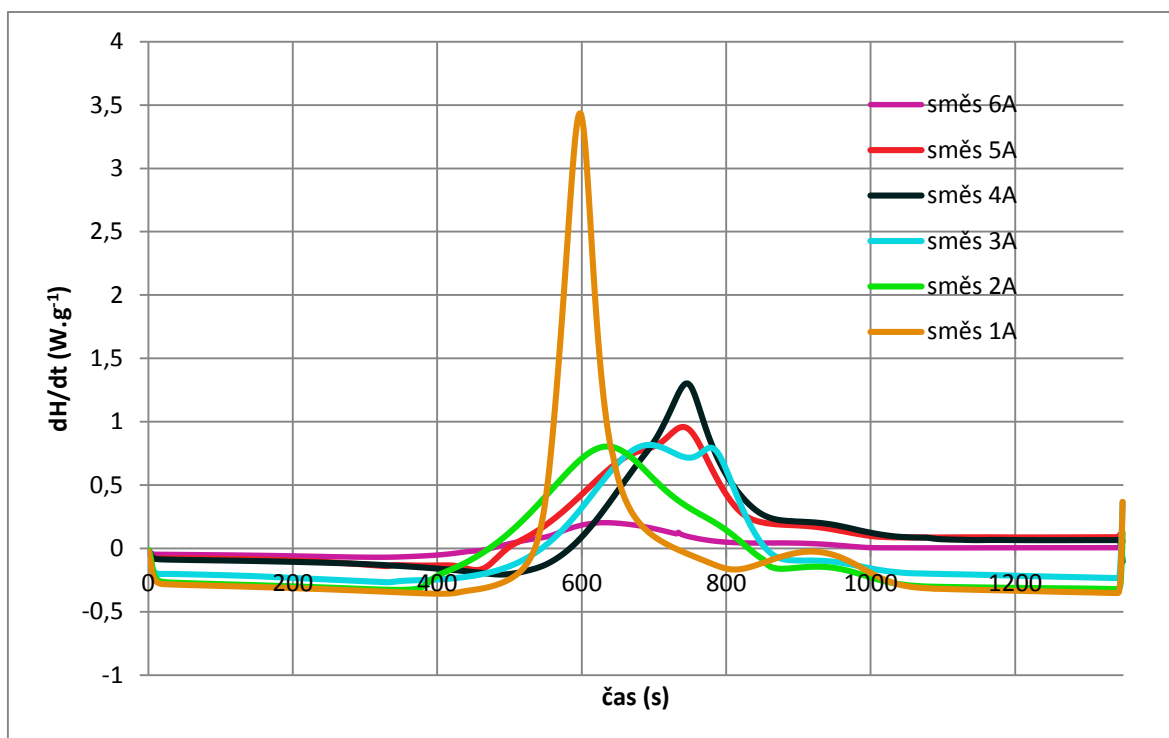
Graf. 14. Souhrnný termogram všech vzorků pro směs A



Graf. 15. Termogramy směsí A – znázornění začátku reakce

Směsi		T (°C)
<b>1A</b>	UP E96 + TBPB	93
<b>2A</b>	UP E96 + TBPB + LPA	83
<b>3A</b>	UP E96 + TBPB + LPA + pigment chromaflo	85
<b>4A</b>	UP E96 + TBPB + LPA+ pigment chromaflo + Styren	107
<b>5A</b>	UP E96 + TBPB + LPA + pigment chromaflo + Styren + Stearan Zn	107
<b>6A</b>	UP E96 + TBPB + LPA + pigment chromilo + Styren+ Stearan Zn+ Vápenec	77,5

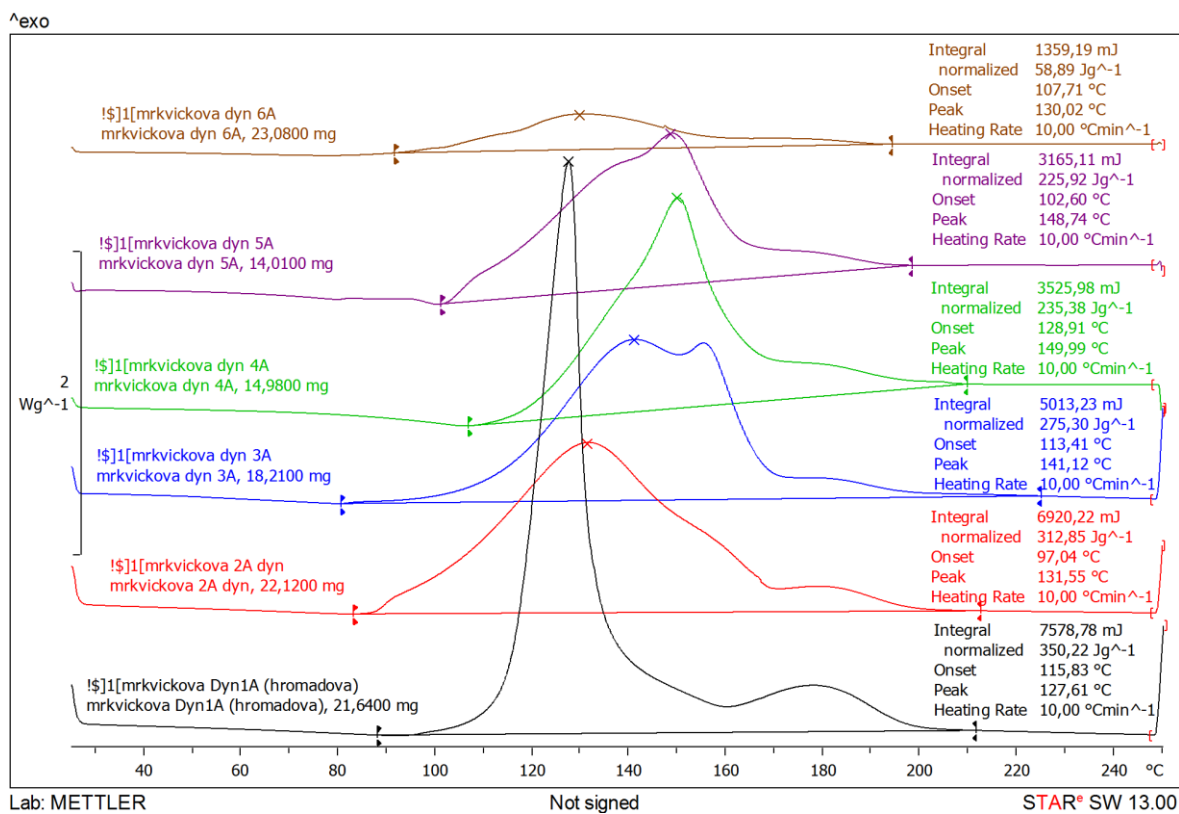
Tab. 24. Počáteční teploty síťovacích reakcí



Graf. 16. Termogramy dynamických měření v závislosti na čase

Směsi		Čas (s)
<b>1A</b>	UP E96 + TBPB	651
<b>2A</b>	UP E96 + TBPB + LPA	714
<b>3A</b>	UP E96 + TBPB + LPA + pigment chromaflo	710
<b>4A</b>	UP E96 + TBPB + LPA+ pigment chromaflo + Styren	546
<b>5A</b>	UP E96 + TBPB + LPA + pigment chromaflo + Styren + Stearan Zn	576
<b>6A</b>	UP E96 + TBPB + LPA + pigment chromilo + Styren+ Stearan Zn+ Vápenec	652

Tab. 25. Celková doba probíhající reakce



Graf. 17. Celkové množství uvolněného tepla směsí A

Vzorek	Celkové uvolněné teplo (Jg <sup>-1</sup> )
1A	350,22
2A	312,85
3A	275,30
4A	235,38
5A	225,92
6A	58,89

Tab. 26. Celkové množství uvolněného tepla pro směsi A

Diskuze výsledků pro směs A:

V grafu 14 jsou uvedeny souhrnné termogramy pro směsi A. Jsou zde zřejmé rozdíly ve tvaru a výšce jednotlivých píků. Nejvyššího píku dosahuje směs 1A (směs pryskyřice a peroxidu). Reakce je zahájena při teplotě 93°C a dosahuje nejrychleji své maximální hodnoty při teplotě 127,61°C. Je to teplota dosažení maximální rychlosti reakce. Po dosažení maxima píku dochází k prudkému poklesu. Zajímavá je existence druhého píku, jehož maximum se vyskytuje v oblasti 177°C. I na termogramech ostatních vzorků se v této oblasti vyskytuje náznak druhého píku.

Po přidání LPA do směsi, směs 2A, již není tak vysoký pík, jako u předchozí reakce. Reakce je ovšem zahájena při nejnižší teplotě a to již při 83°C. Maximální hodnoty píku dosahuje až při 131,55°C. Po dosažení maximální hodnoty píku, nedochází k tak prudkému poklesu, pík má pozvolnější charakter. Rovněž při stejné teplotě, jako u předchozí směsi je zde patrná existence druhého píku.

Poté se do směsi přimíchal pigment, směs 3A. Zde je reakce zahájena při podobné teplotě, jako u směsi 2A, okolo 85°C. Svě nejvyšší hodnoty dosahuje při 141,12°C, což je při mírně vyšší teplotě, než směs 2A, ale výška píku je stejná. Po maximální hodnotě píku následuje pík druhý, vyskytující se okolo 153°C a až po něm dochází k prudšímu poklesu. Jako u předchozích směsí, je zřejmá existence píku v oblasti teploty 180°C.

Dále byl do směsi přidán styren, směs 4A. To mělo za následek, že reakce byla zahájena až při 107°C. Pík má podobný nárůst jako směs 2A, své maximální hodnoty dosahuje však při 149,99°C. Je to druhá nejvyšší teplota maximální rychlosti reakce. Po té následuje pokles k teplotě 177°C, kdy je další pík. Směs měla nejkratší dobu vytvrzení.

Přimícháním stearanu Zn do směsi, směs 5A, počátek reakce nesnížil k nižší teplotě, začal při stejné hodnotě jako předchozí směs. Celkový pík už ale není tak pravidelný a má pozvolnější nárůst. Před dosažením svého maxima, má mírný pokles a pak následuje nárůst do hodnoty 148,74°C. Charakter píku je již stejný jako směs 4A.

Po přimíchání vápence, směs 6A, se teplota počátku reakce výrazně snížila, což může být vysvětleno zvýšením tepelné vodivosti a zlepšením sdílení tepla. Také dochází k lepšímu odvodu tepla ze vzorku a nedochází k akumulaci uvnitř matrice. Přídavkem plniva se také redukuje množství reaktivních míst (dvojných vazeb) v objemové jednotce a dochází

k výraznému snížení maximální hodnoty píku a zpomalení reakce oproti čisté pryskyřici s peroxidem. Reakce byla zahájena již při 77,5°C, což bylo nejdříve. Své maximální hodnoty dosahuje při 130,02°C. Následuje velmi krátký a mírný pokles k dalšímu nepatrnému píku při 177°C. Z tab. 26. a grafu. 17. je zřejmé i snížení celkového tepla reakce asi na 17% oproti reakčnímu teplu čisté pryskyřice s peroxidem. Přídavkem vápence se také zvyšuje viskozita směsi a je omezená pohyblivost jednotlivých segmentů.

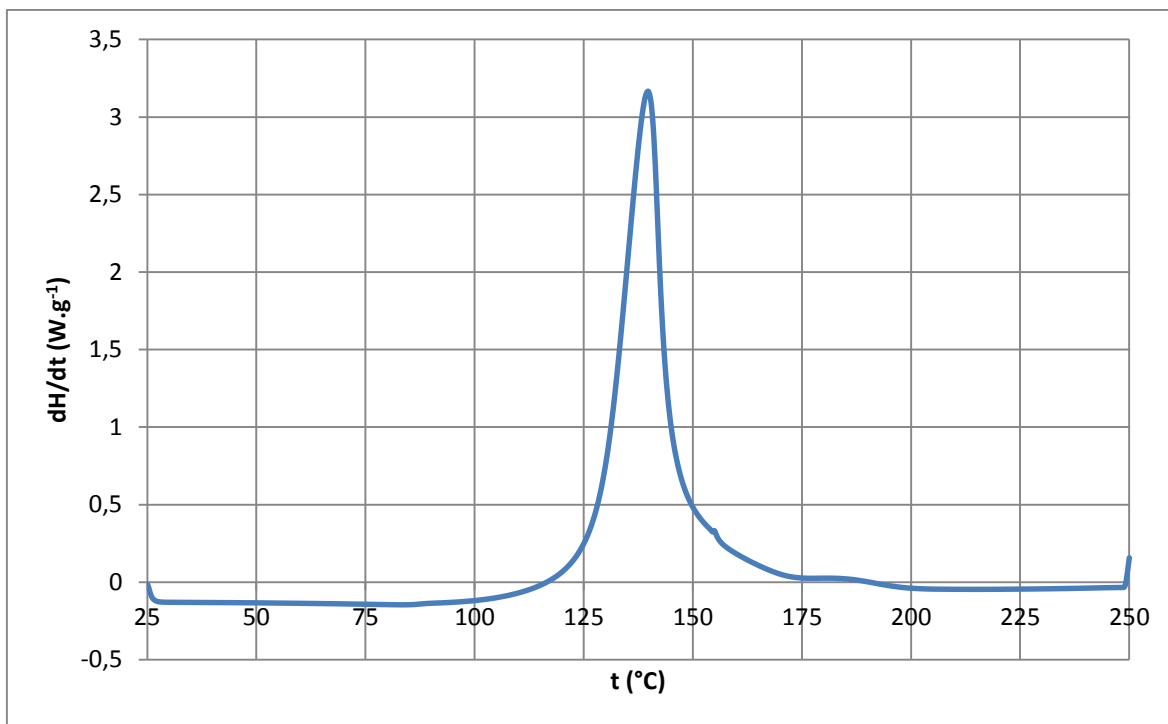
Z tab. 24 jsou patrné počáteční teploty síťovací reakce, které byly odečteny z grafu 15.

V Grafu. 16. jsou odečteny doby, po kterou probíhaly reakce, které jsou uvedeny v Tab. 25. Z naměřených výsledků vyplývá, že nejkratší dobu, po kterou probíhala reakce, byla u směsi 4A a 5A. Po přimíchání vápence do vzorku, se již doba vytvrzení zpomalila. Nejdelší doby probíhající reakcí je u směsí 2A a 3A, kdy směs obsahovala pouze LPA a pigment.

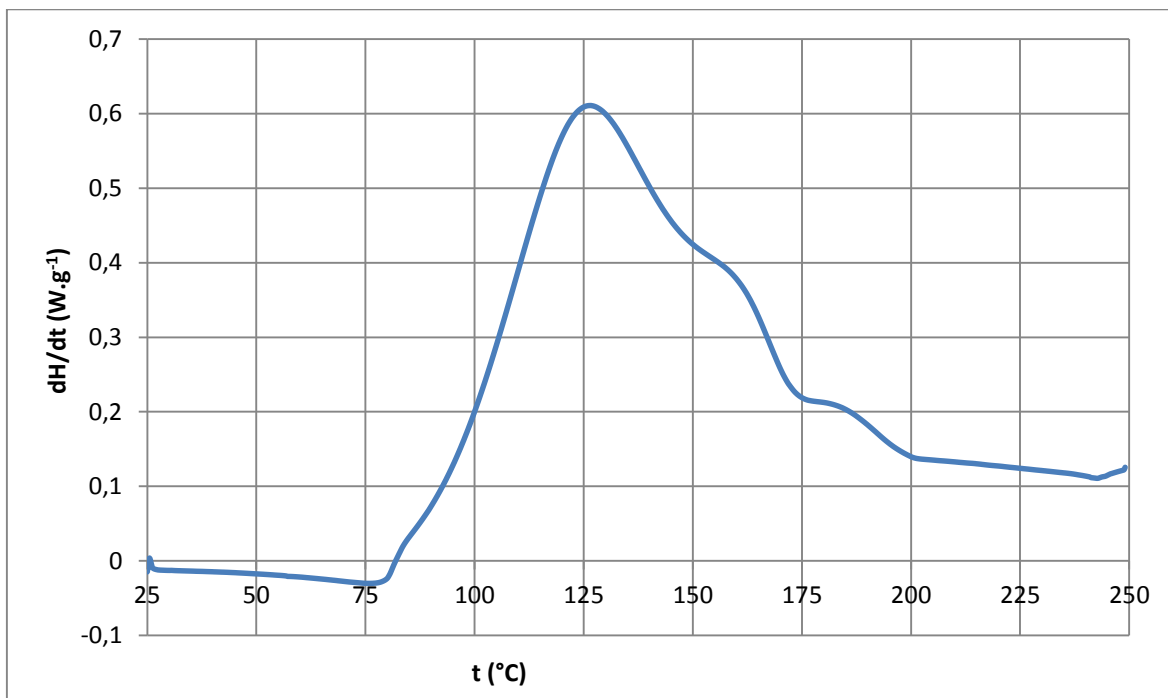
Z výsledků uvedených v Tab. 26. a Grafu. 17 je evidentní, že nejvíce uvolněného tepla obsahovala samotná směs 1A. S postupným přimícháváním látek do směsi se uvolňovalo čím dál méně tepla. To je způsobené lepším odvodem tepla během vytvrzovacích reakcí. Nejlépe se teplo odvádělo přidáním vápence do směsi.

Na následujících obrázcích jsou vyobrazeny termogramy dynamického měření pro směs B. Nejprve jsou uvedeny termogramy pro jednotlivé vzorky zvlášť a poté následuje souhrnný graf všech vzorků pro směs B. Dále je uveden souhrnný graf zvětšený pro usnadnění odečtení počátku vytvrzovací reakce.

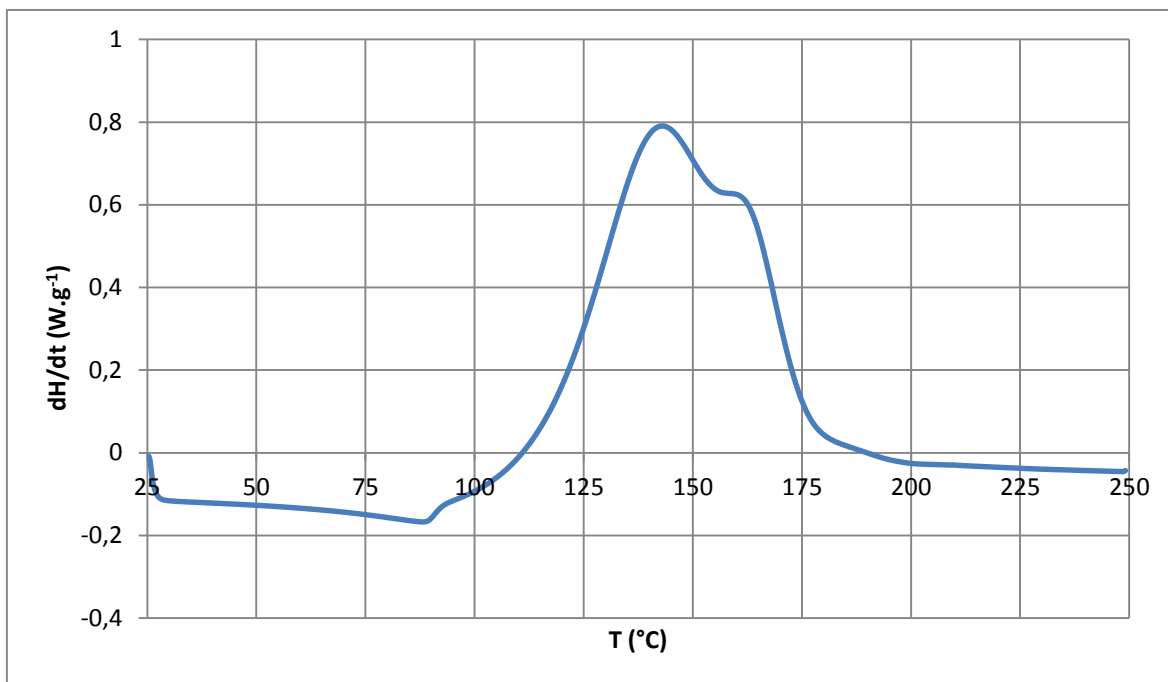




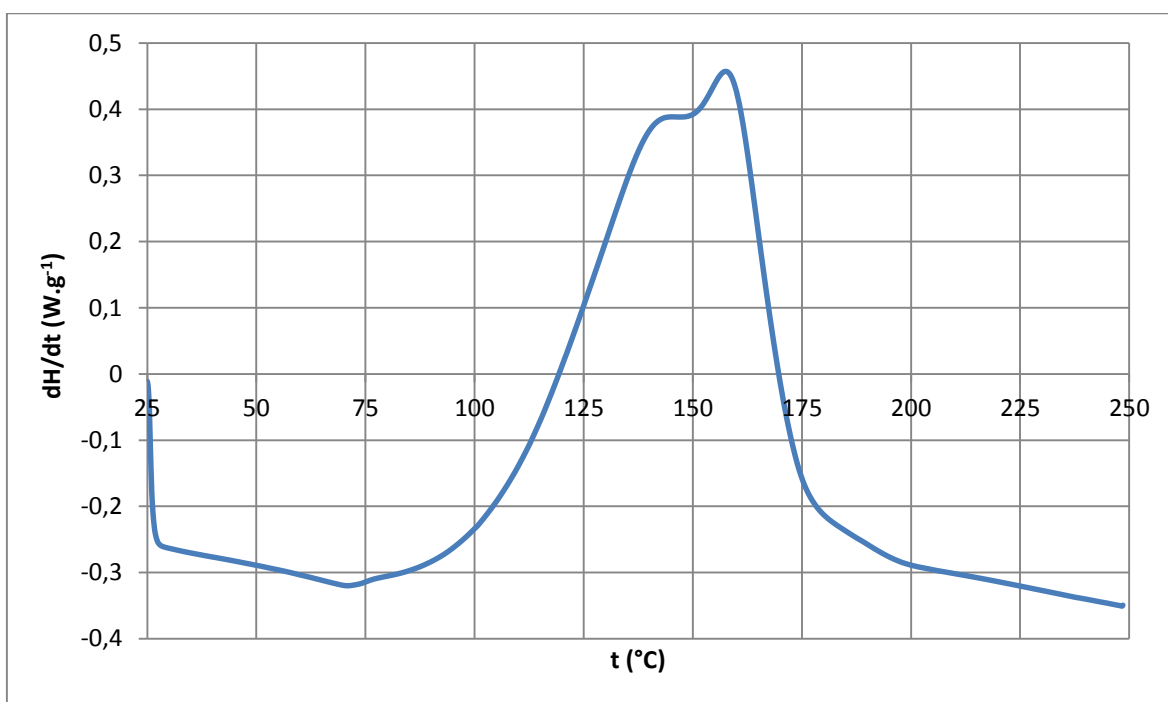
Graf. 18. Termogram z dynamického měření pro směs 1B



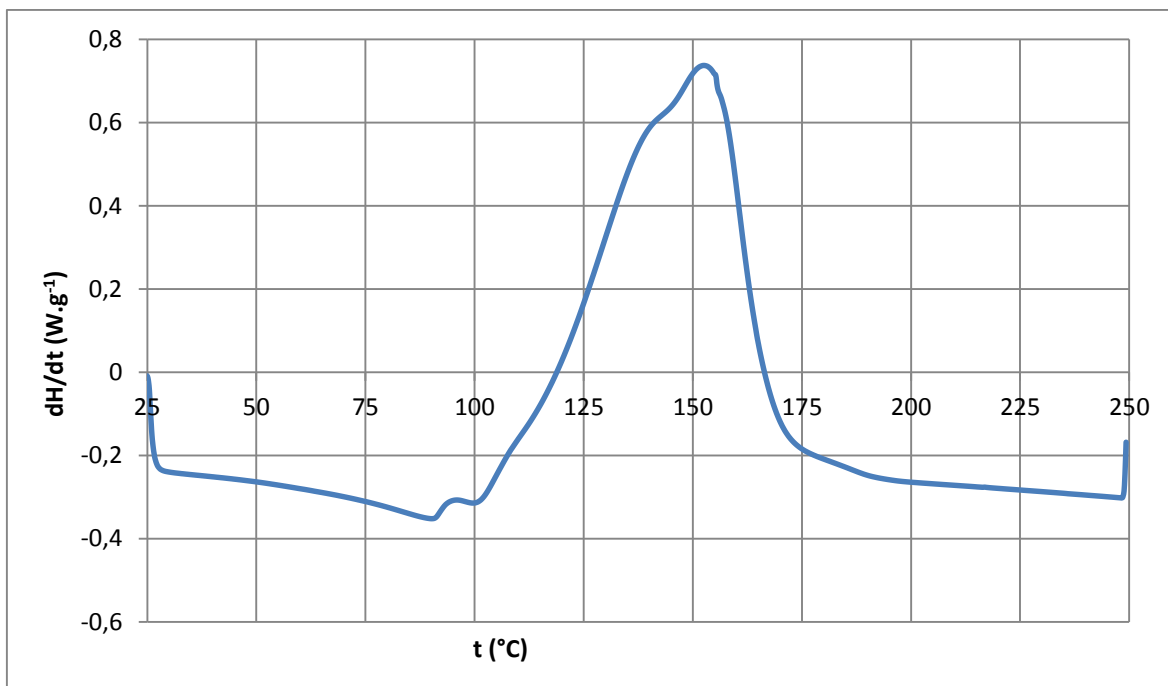
Graf. 19. Termogram z dynamického měření pro směs 2B



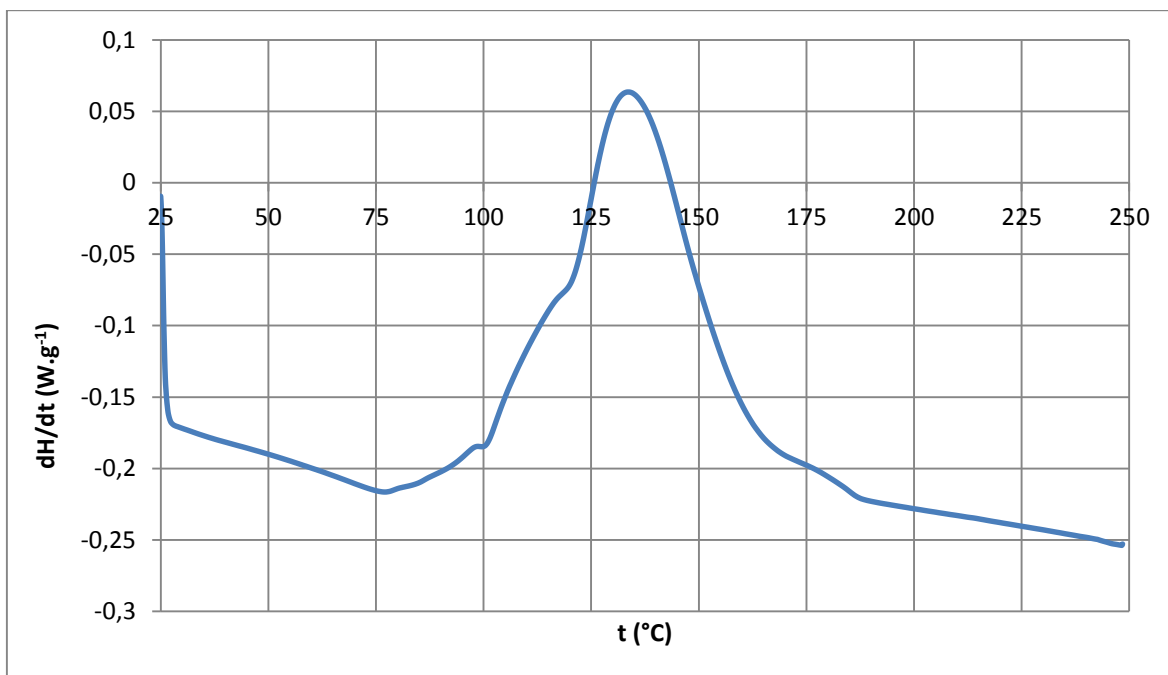
Graf. 20. Termogram z dynamického měření pro směs 3B



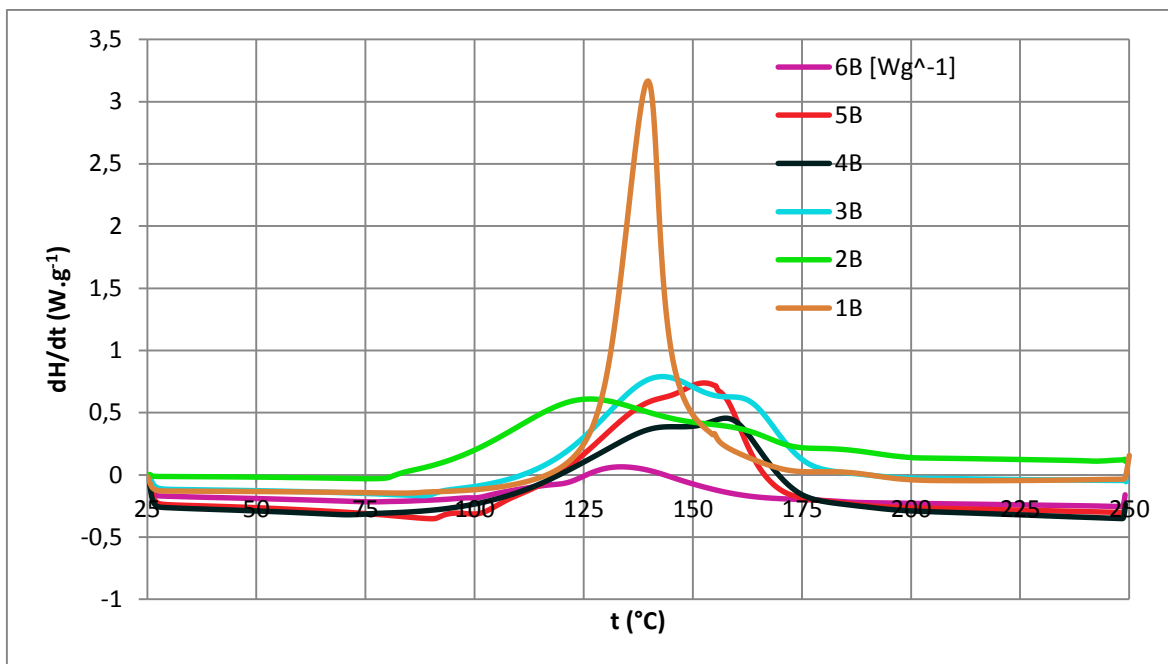
Graf. 21. Termogram z dynamického měření pro směs 4B



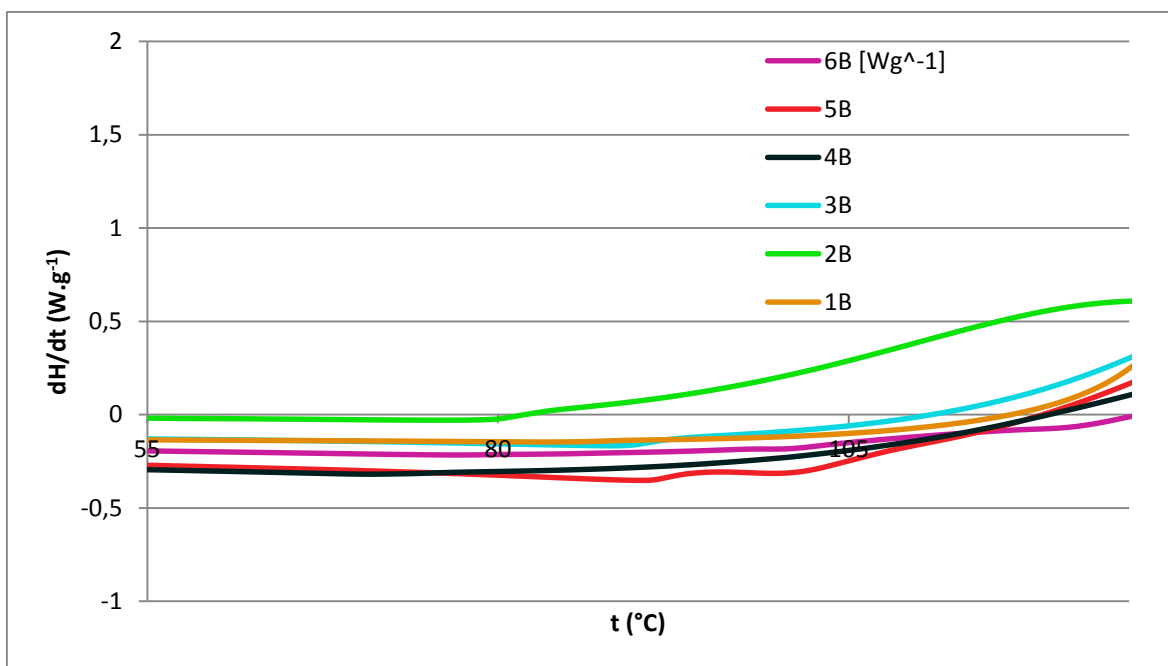
Graf. 22. Termogram z dynamického měření pro směs 5B



Graf. 23. Termogram z dynamického měření pro směs 6B



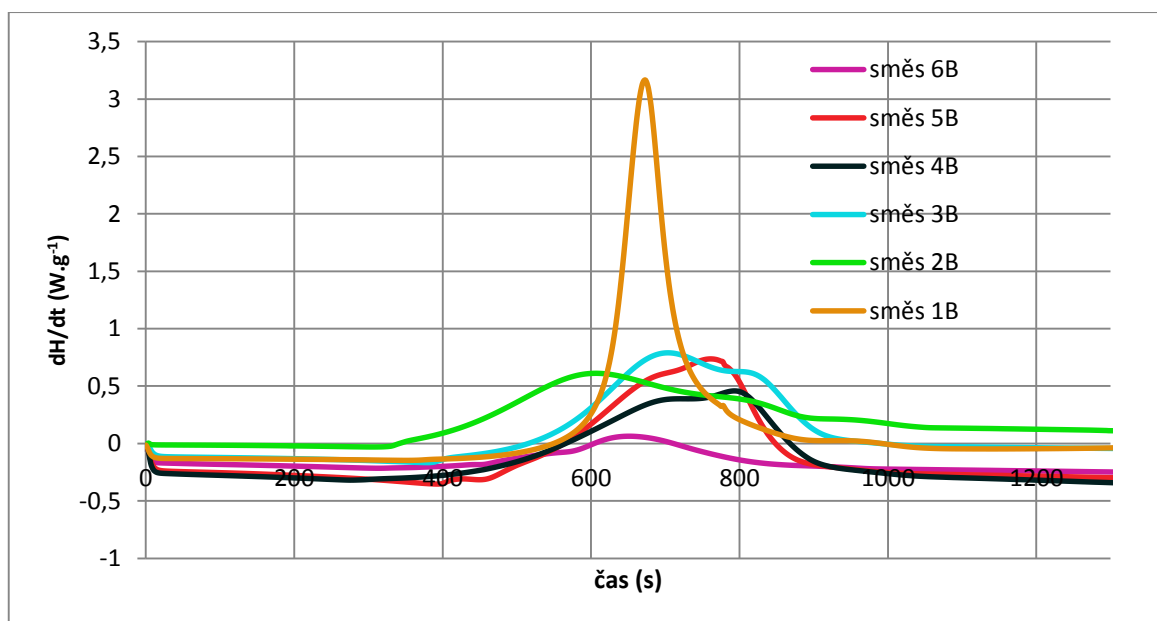
Graf. 24. Souhrnný termogram všech vzorků pro směs B



Graf. 25. Termogram směsi B

Směsi		T (°C)
<b>1B</b>	UP E96 + TBPB	85
<b>2B</b>	UP E96 + TBPB + LPA	76
<b>3B</b>	UP E96 + TBPB + LPA + pigment chromaflo	89
<b>4B</b>	UP E96 + TBPB + LPA+ pigment chromaflo + Styren	73
<b>5B</b>	UP E96 + TBPB + LPA + pigment chromaflo + Styren + Stearan Zn	90
<b>6B</b>	UP E96 + TBPB + LPA + pigment chromilo + Styren+ Stearan Zn+ Vápenec	78

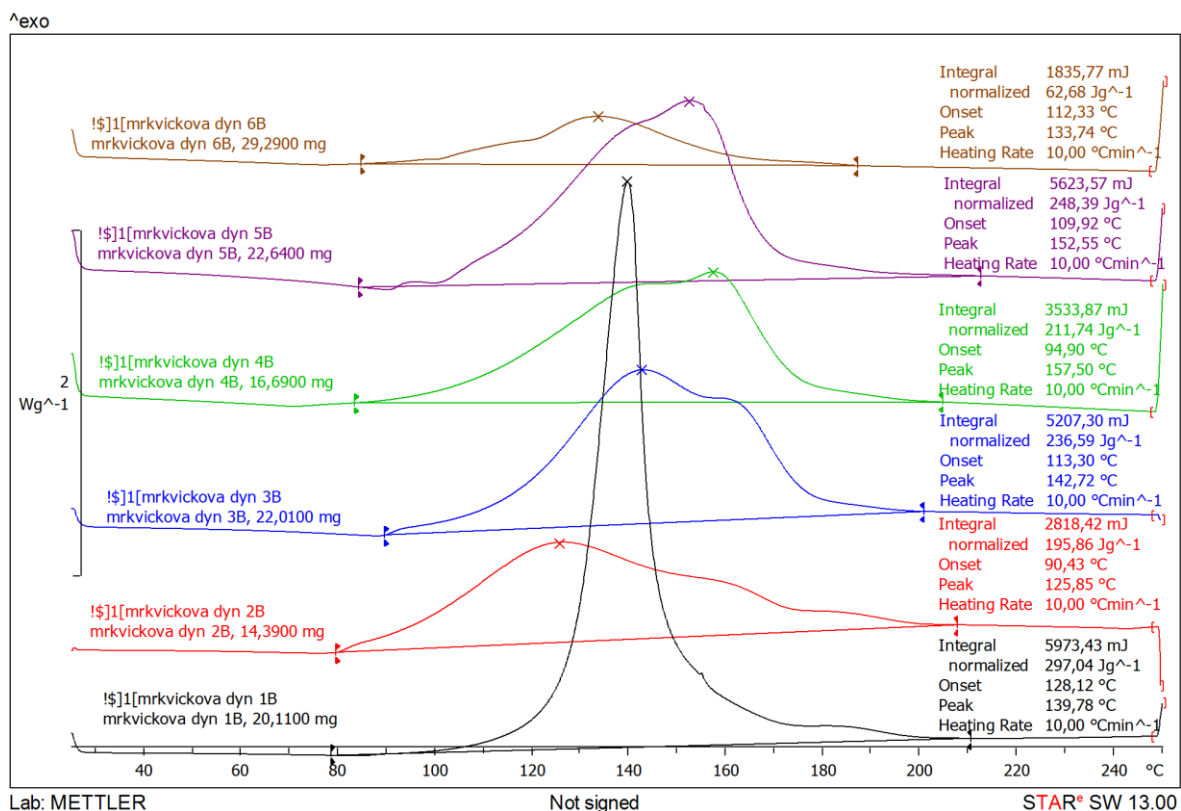
Tab. 27. Počáteční teploty síťovacích reakcí



Graf. 26. Termogramy dynamických měření v závislosti na čase

<b>Směsi</b>		<b>Čas (s)</b>
<b>1B</b>	UP E96 + TBPB	602
<b>2B</b>	UP E96 + TBPB + LPA	705
<b>3B</b>	UP E96 + TBPB + LPA + pigment chromaflo	701
<b>4B</b>	UP E96 + TBPB + LPA+ pigment chromaflo + Styren	590
<b>5B</b>	UP E96 + TBPB + LPA + pigment chromaflo + Styren + Stearan Zn	540
<b>6B</b>	UP E96 + TBPB + LPA + pigment chromilo + Styren+ Stearan Zn+ Vápenec	601

Tab. 28. Celková doba probíhající reakce



Graf. 27. Celkové množství uvolněného tepla směsí B

Vzorek	Celkové uvolněné teplo (Jg <sup>-1</sup> )
<b>1B</b>	297,04
<b>2B</b>	195,86
<b>3B</b>	236,59
<b>4B</b>	211,74
<b>5B</b>	248,39
<b>6B</b>	62,68

Tab. 29. Celkové množství uvolněného tepla pro směsi B

Diskuze výsledků směsí B:

Z výsledků uvedených v Grafu. 24. jsou vyobrazeny souhrnné termogramy pro vzorky B. Počáteční teploty sít'ovacích reakcí jsou vyobrazeny v Grafu. 25. a popsány v Tab. 27.

Z výsledků je evidentní, že stejně jako u směsi A, nejvyššího maxima reakce dosahuje směs 1B. U této směsi je počáteční teplota sít'ovací reakce při 85°C. Následuje strmý a rychlý nárůst píku až do maximální hodnoty 139,78°C. Poté je prudký pokles až k výskytu dalšího píku. Ten již není tak výrazný, jako u směsi A, je ovšem posunutý k vyšší teplotě 185°C.

Směs 2B má počáteční reakci 76°C. Díky přidání LPA do směsi reakce začíná při nižší teplotě. Pík má velmi pozvolný nárůst a je celkem nízký. Teplota dosažení maximální rychlosti reakce je 125,85°C. Po dosažení této teploty je velmi mírný pokles. Rovněž je v okolí teploty 185°C nepatrný druhý pík.

Po přidání pigmentu do směsi není průběh podobný se směsí 2B, jako u vzorku A. Reakce je zahájena až při 89°C a pík dosahuje vyšší hodnoty. Rovněž ale následuje mírný a krátký pokles a znovu další pík. Existence dalšího píku je zde také v okolí teploty 185°C.

Směs 4B má velmi lehký nárůst píku. Reakce se zahajuje při teplotě 73°C. Díky přidání styrenu do směsi, reakce začíná při nejnižší teplotě. Před dosažením maxima je mírný pokles a zase nárůst píku. Teplota dosažení maximální hodnoty je posunutá až k 157,5°C. Celková výška píku není příliš velká. Celková doba reakce není také příliš velká.

Přimíchání stearanu Zn do směsi je také existence malého píku před dosažením maximální hodnoty. Počátek reakce je ovšem posunut až k 90°C. Pík narůstá mírně, ale strměji klesá. Dosahuje ovšem vyšší hodnoty než směs předchozí.

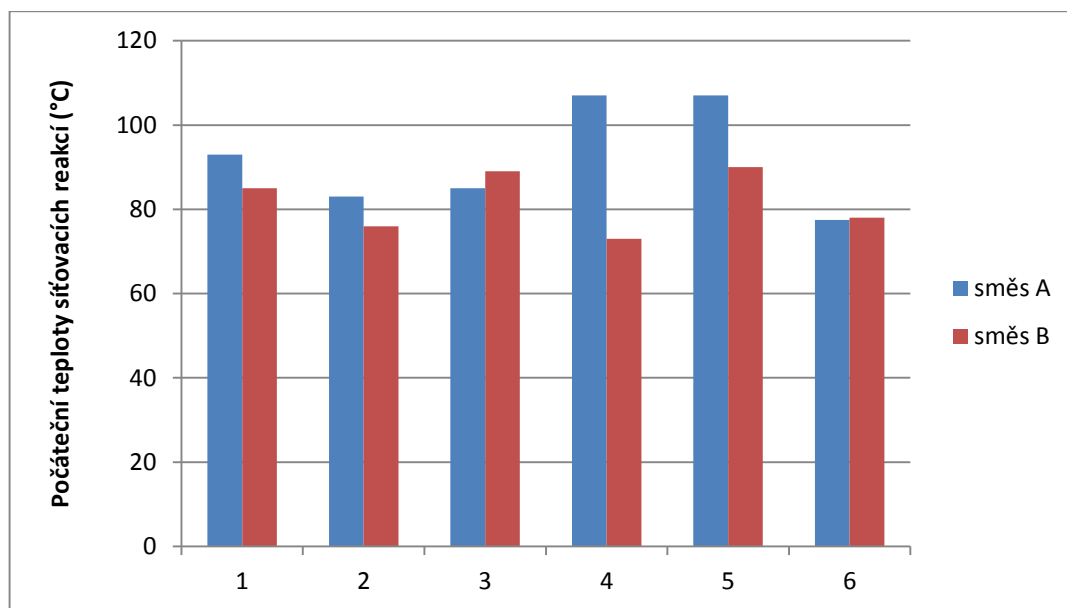
Poslední směs má podobný průběh jako směs 6A. Počátek reakce je již při 78°C, má velmi lehký průběh a celkový pík je velmi nízký. Maximální hodnotu dosahuje už při 133,74°C.

Z Tab. 27. je patrné, že uvolněné teplo během vytvrzování je menší, než pro směsi A. Nejnižší teplotu počátku reakce měla směs 2B a 4B, nejvyšší teplotu měla směs 5B a 3B.

Z Grafu. 26. a Tab. 28. vyplývá, že se oproti směsi A celkové časy sít'ujících reakcí urychlily. Stejně jako u první směsi nejrychleji probíhaly vytvrzovací reakce u směsi 4B a 5B. Nejpomaleji probíhaly reakce u směsí 2B a 3B, kdy směs obsahovala pouze LPA a pigment.

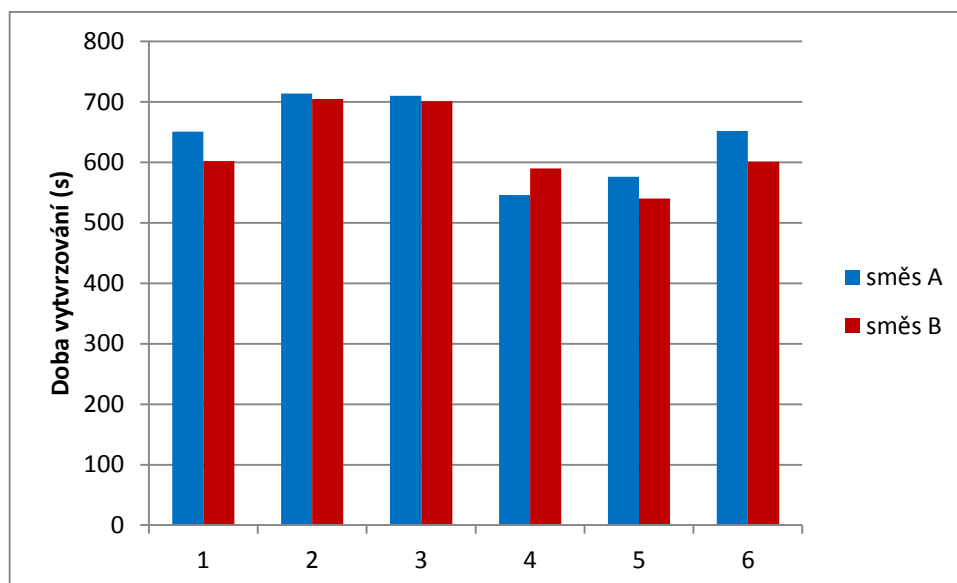


Z výsledků v Tab. 29. je evidentní, že celkové uvolněné teplo během vytvrzování je menší, než pro směsi A. Tato skutečnost je také způsobená menším obsahem peroxidu ve směsi. Stejně jak pro směs A bylo nejméně uvolněného tepla u směsi 6B a nejvíce u 1B.



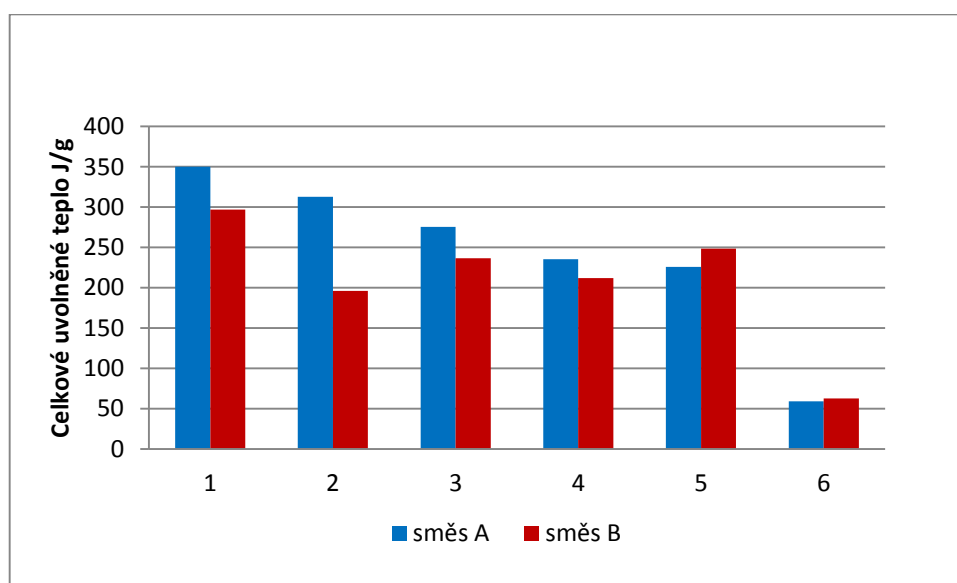
Graf. 28. Porovnání počátečních teplot síťovacích reakcí (°C)

Ze souhrnného grafu 28 je patrné, že počáteční teploty vytvrzovacích reakcí jsou pro hmotu A vyšší, než u hmoty B. Výsledek je patrný již u základní směsi pryskyřice s peroxidem. Což může být dáno rozdílem obsahu peroxidu ve směs, i když jsme spíše předpokládali, že s rostoucím množstvím peroxidu bude reakce zahájena dříve a bude probíhat rychleji. U směsi 3 a 6 byla počáteční teplota vyšší u hmoty B, ale jen minimálně. Největší rozdíl v počátečních teplotách je u směsi 4, po přidání styrenu do hmoty, kdy rozdíl v počátku vytvrzování byl až o 38°C.



Graf. 29. Porovnání celkových dob probíhajících reakcí

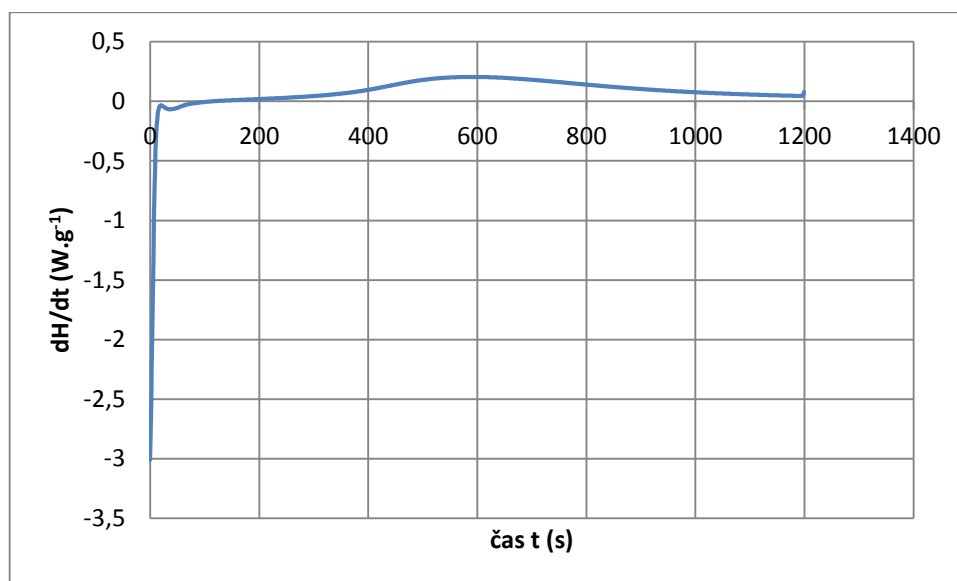
Z Grafu. 29. je evidentní, že celkové doby reakcí jsou kratší pro hmotu B. Pouze u směsi 4, byla doba reakce kratší u hmoty A.



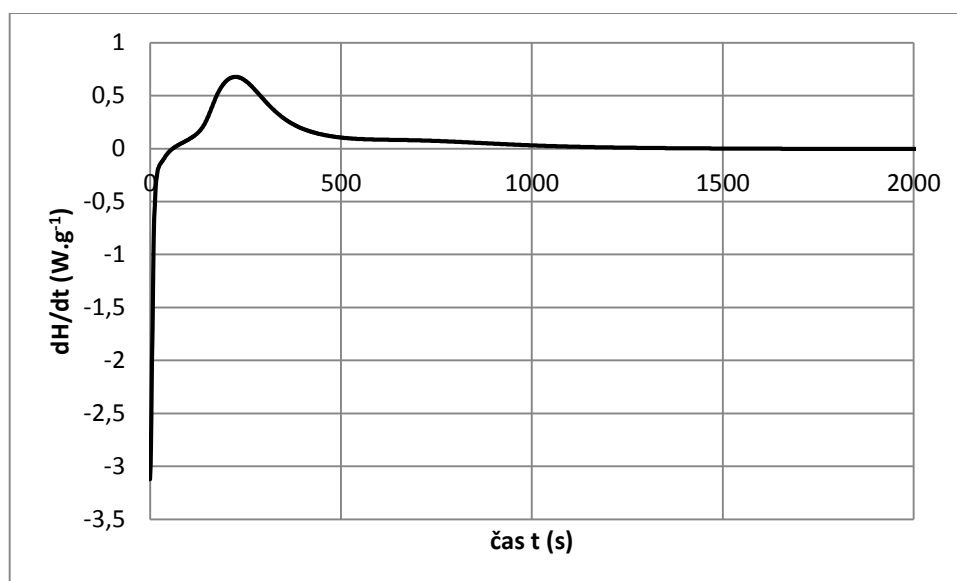
Graf. 30. Porovnání celkového uvolněného tepla hmoty A a B

Obecně lze říci, že u směsi A během síťovacích reakcí se uvolňovalo více tepla. U směsi 2, kdy byl přidán k pryskyřici LPA, je rozdíl celkových uvolněných tepel výraznější. S postupným přidáváním složek do směsi se uvolňovalo čím dál méně tepla.

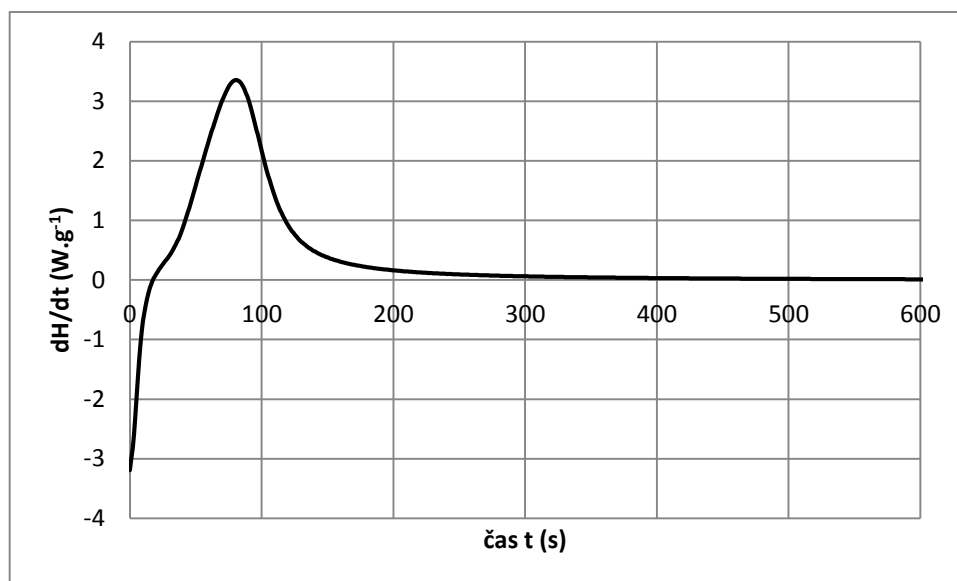
Druhým typem experimentu prováděným na DSC byl izotermní scan směsi A s následným dynamickým scanem. Na následujících grafech jsou uvedeny termogramy z izotermního měření směsi A při různých teplotách v rozmezí 100 – 150°C. Po izotermním měření byl vzorek ochlazen na 25°C a následovalo dynamické měření do 250°C, pro zjištění reziduálního tepla, a výpočtu stupně konverze pro jednotlivé teploty reakce.



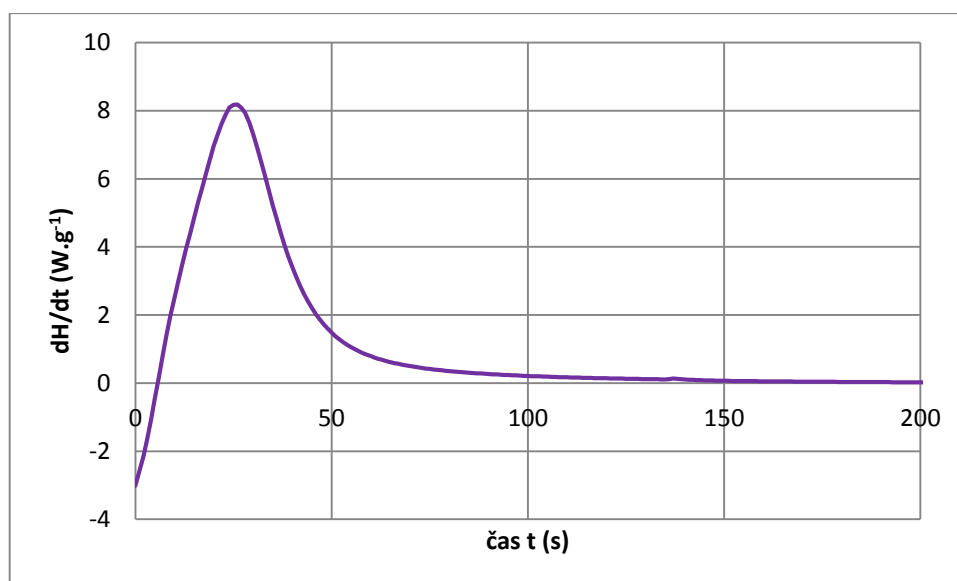
Graf. 31. Isotermní termogram při 100°C



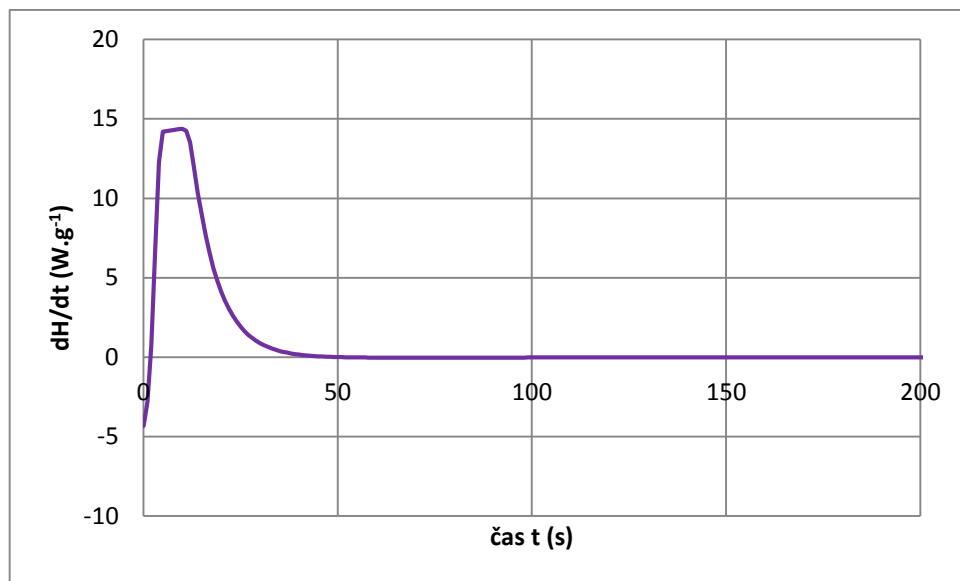
Graf. 32. Isotermní termogram při 110°C



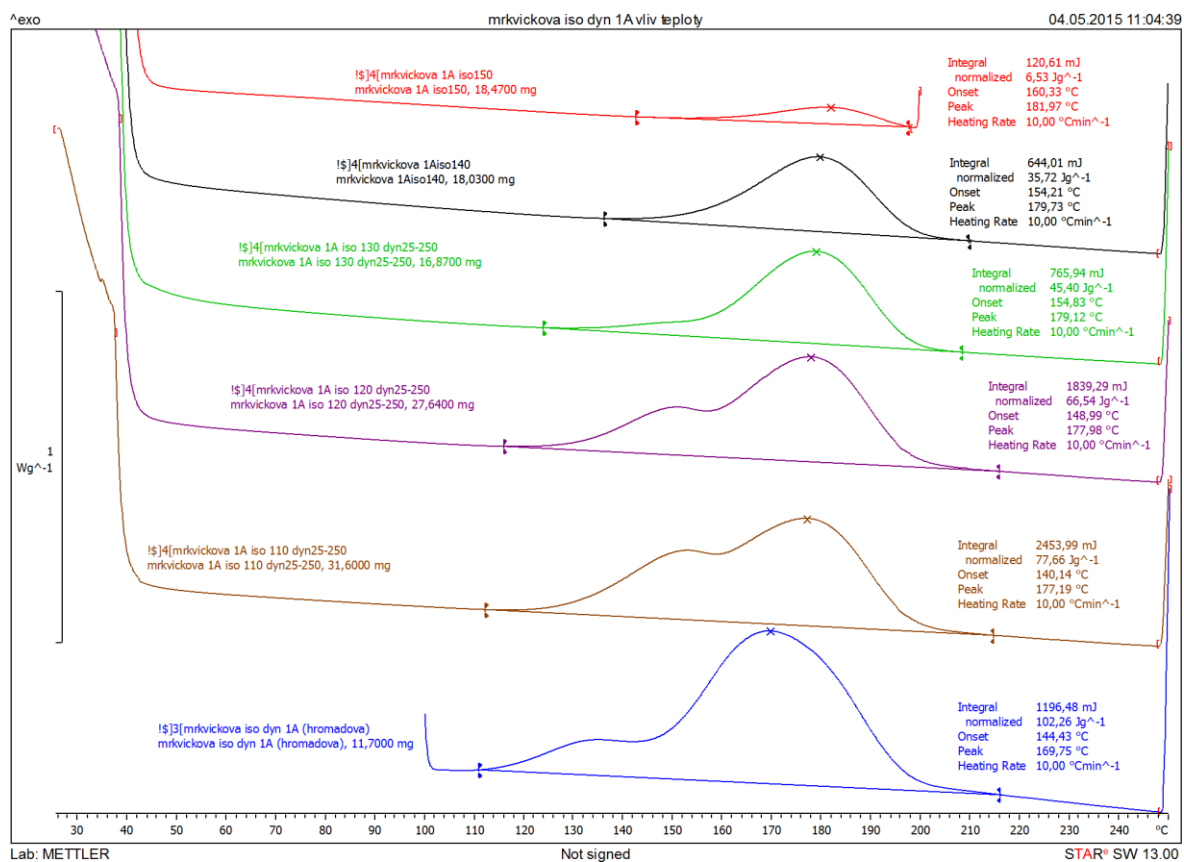
Graf. 33. Isotermní termogram při 120°C



Graf. 34. Isotermní termogram při 130°C



Graf. 35. Isotermní termogram při 150°C



Graf. 36. Reziduální tepla stanovená po isotermního scanu

Z naměřených výsledků v Grafech. 31. – 35. je patrné, že počátek reakce se zvyšující teplotou vytvrzování, posouvá ke kratším dobám probíhání reakce okolo 60s a více se u reakcí uvolňovalo teplo. Z čehož vyplývá, že při použití teploty 150°C při lisování by reakce probíhala příliš rychle, hmota by hned vytvrdila a nestačila by zatéct do celé části formy. Nastavením teploty na 100°C doba lisování byla zase příliš dlouhá, přesahovala hodnoty 1200s. Jako optimální hodnota pro lisování byla určena teplota 130°C, u které by měla být dostačující pro kompletní vytvrzení směsi celková doba lisování 5 min.

Hodnoty tepel reziduálních se pohybují od 6,53 (Jg<sup>-1</sup>) při 150°C, do 102,26 (Jg<sup>-1</sup>) při 100°C. Pokud sečteme hodnotu celkového uvolněného tepla pro izotermní měření a následného dynamického měření výsledné teplo je nižší než u dynamického měření provedeného na směsi 1A.

Z izotermního scanu nebylo možné odečíst hodnoty  $\Delta H_{\text{Iso}}$  (celkové uvolněné teplo v izotermním experimentu), zejména u vyšších vytvrzovacích teplot, reakce probíhala příliš rychle a pravděpodobně se velké množství tepla ztratilo během ustalování DSC. Jako celkové teplo reakce tedy bylo považováno teplo získané ze scanu dynamického pro směs 1A. Pro odhad maximální konverze dosažené během izotermního scanu byl použit tento vztah:

$$\alpha = \frac{\Delta H_{\text{DYN}} - \Delta H_{\text{RES}}}{\Delta H_{\text{DYN}}}$$

$\alpha$  ... stupeň konverze síťovací reakce (%)

$\Delta H_{\text{DYN}}$  ... celkové teplo uvolněné během dynamického měření (J/g)

$\Delta H_{\text{RES}}$  ... zbytkové teplo získané dynamickým měřením následovaným po izotermním měření (J/g)

T (°C)	100	110	120	130	140	150
$\alpha$ (%)	70,8	77,8	81	87	89,8	98,1

Tab. 30. Stupeň konverze pro příslušné teploty

V Tab. 30. jsou uvedené hodnoty maximálního stupně konverze při vytvrzování pro jednotlivé teploty 100 – 150°C. Se zvyšující teplotou vytvrzování stupeň konverze roste. Při teplotě 100°C byl  $\alpha$  70,8% a pro 150°C byl 98,1%.

## 6 MĚŘENÍ RUBBER PROCESS ANALYZER - RPA

Pro měření byl použit přístroj RPA 2000.

RPA je moderní zařízení, které měří reologické vlastnosti polymerů a kaučukových směsí před, během a po vytvrzovacích reakcích téměř v reálném čase. (51)

Přístroj je založen na principu měření dynamických vlastností vyvinutím sinusové deformace v různých teplotách s různými frekvencemi na vzorek, který se vkládá do tlakově uzavřené komory. (47)

Oblasti použití:

- Stanovení dynamické viskozity.
- Stanovení distribuce molekulové hmotnosti.
- Stanovení odolnosti vůči stárnutí.
- Kontrola kvality míchání.
- Stanovení disperze použitých plniv.
- Stanovení zpracovatelnosti a jiné. (51)

RPA přístroj umožňuje velmi rozsáhlé možnosti nastavení proměnných, jako je teplota, oscilace, úhel oscilace a časy. Zařízení je velmi citlivé na jakékoliv změny v typech a množstvích přísad a jejich ovlivnění výsledných vlastností. (52)

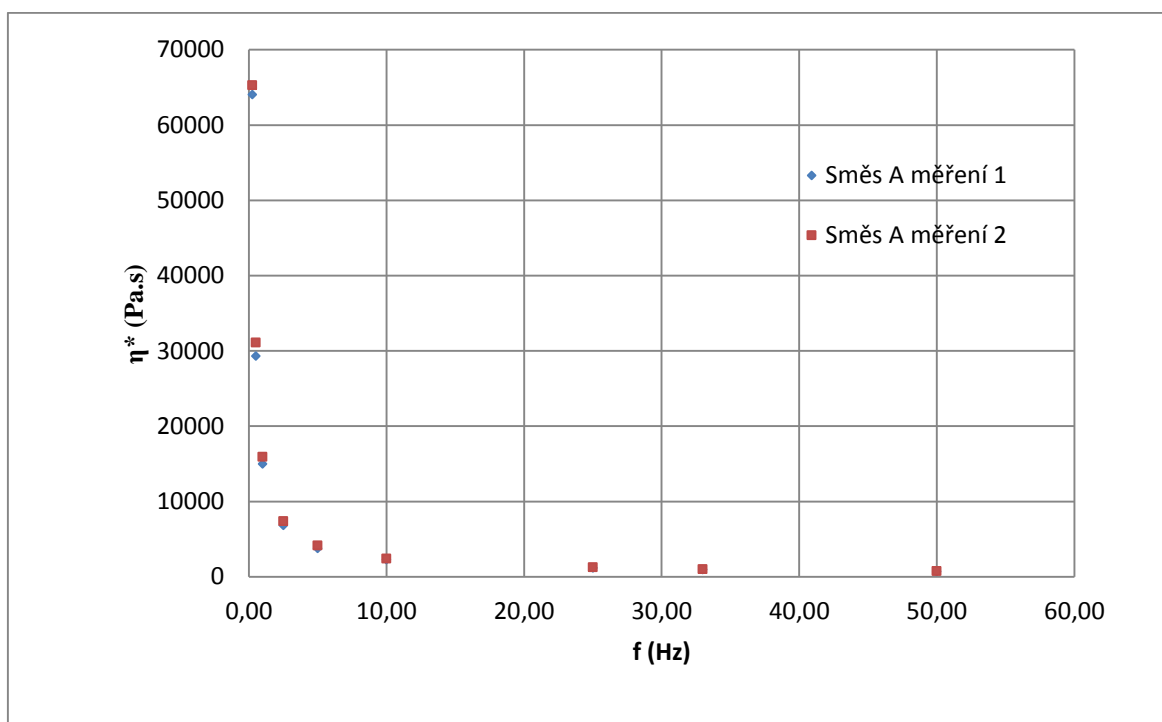
Měřený vzorek se vloží do vyhřívané dutiny formy, kde je uzavřen silou a namáhán. Vzorkem je přenášen krouticí moment, přičemž je snímán čidlem. Čidlo je propojeno s počítačem, který vypočítává zadané vlastnosti. Výsledky měření jsou uvedeny v programu, jenž je součástí přístroje. (52)

Pro zjištění tokového chování připravené směsi A bylo provedeno měření tzv. frekvenční krok (sweep) při 50°C. Jedná se o měření, kdy je při konstantní teplotě a konstantní deformaci 13% postupně zvyšována frekvence od 0,25 do 50 Hz a je vyhodnocována hodnota komplexní viskozity. Účelem tohoto testu bylo ověřit možnost měření takovýchto materiálů na uvedeném přístroji, neboť RPA je primárně určen pro měření elastomerů. Pro tento

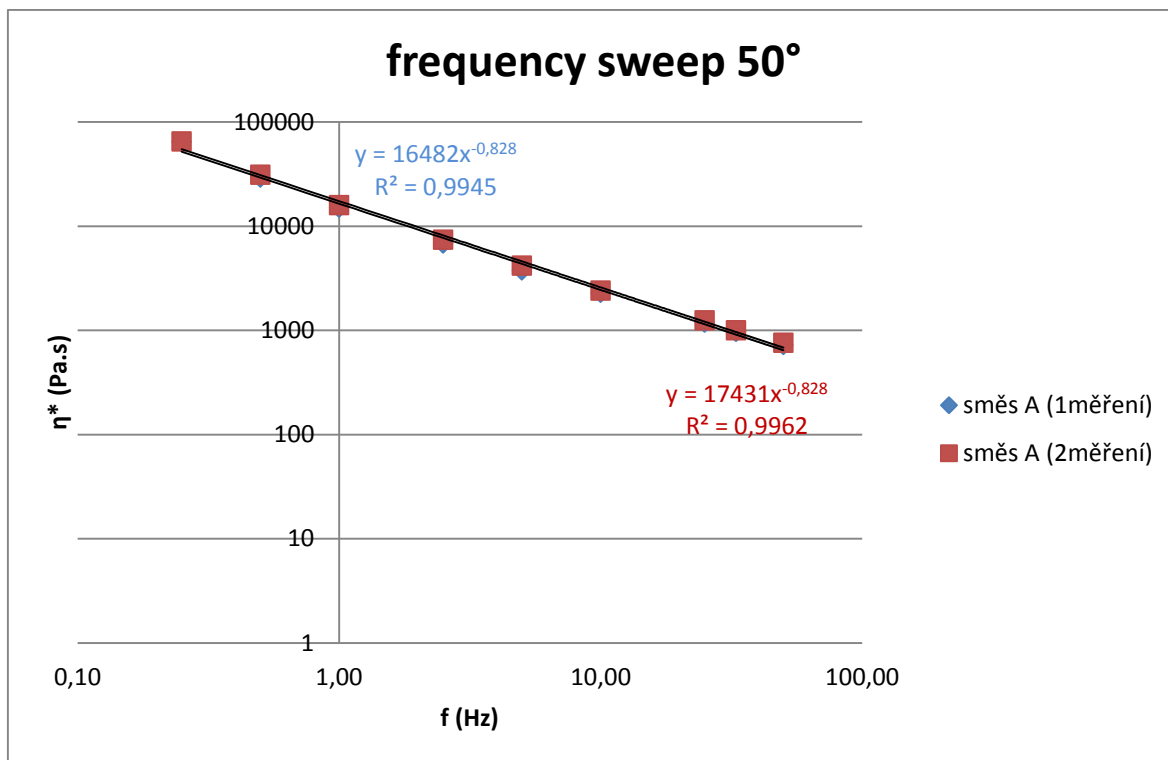


test byla zvolena směs A, tato směs byla změřena dvakrát z důvodu ověření reprodukovatelnosti měření.

Na následujících grafech je znázorněn průběh komplexní viskozity v závislosti na zvolené frekvenci. Graf 37 je vyneseno v logaritmických souřadnicích.



Graf. 37. Závislost komplexní viskozity na frekvenci

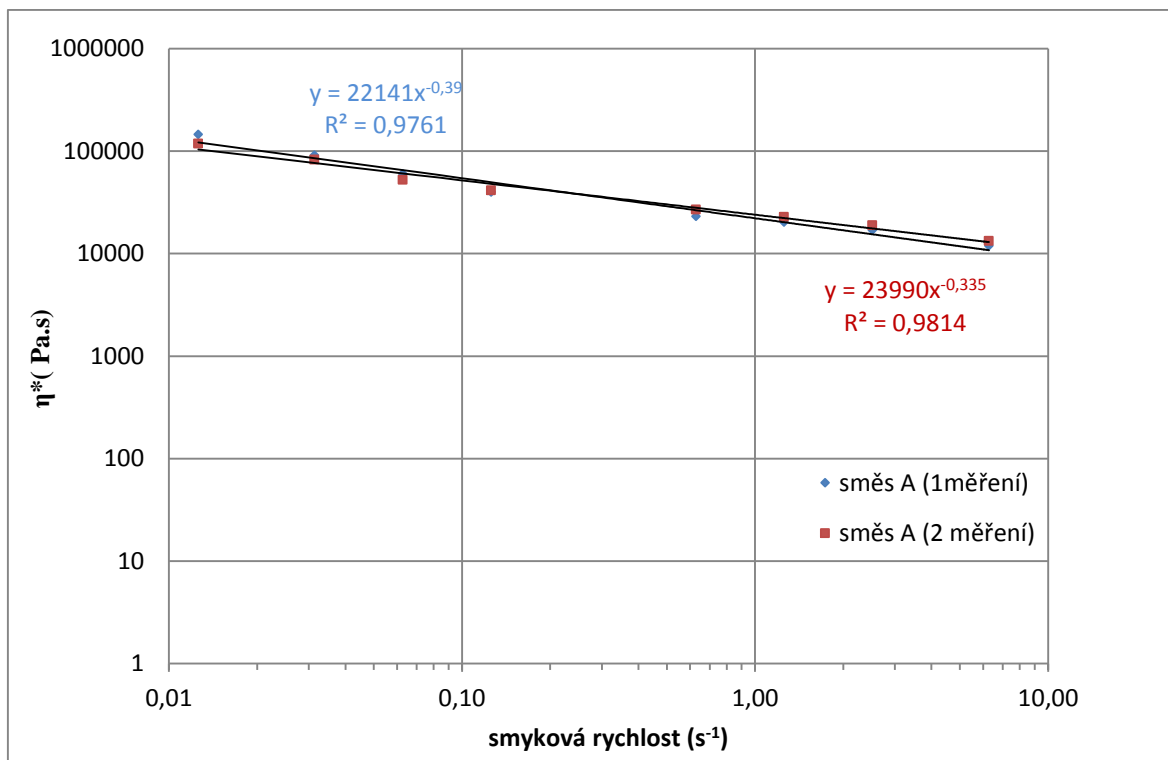


Graf. 38. Závislost viskozity na frekvenci

Na počátku měření byla hodnota frekvence na 0,25Hz a hodnota komplexní viskozity se pohybovala kolem 900 000 Pa.s. Postupným zvyšováním hodnoty frekvence se viskozita snižovala. Měření bylo ukončeno u hodnoty frekvence 50Hz a viskozitě okolo 900Pa.s.

Z grafu 37 je vidět, že obě dvě měření jsou totožné a nedošlo k žádným výrazným odchylkám, i když jsou ve směsi přítomny skelná vlákna. Vliv vláken byl zřejmý na počátku před vlastním měřením, kdy byl proveden time sweep (časový krok) při 50°C a bylo vidět, že po vložení vzorku potřebuje materiál delší čas (30-40s) pro ustálení měřených hodnot.

Po frekvenčním kroku následoval strain sweep (deformační krok) při 50°C. Frekvence byla nastavena na 0,2 Hz a měnila se deformace z 1 do 500%. Výsledky jsou znázorněné na v grafu 39.



Graf. 39. Závislost komplexní viskozity na smykové rychlosti

Z Grafu. 39. je evidentní, že se zvyšující smykovou rychlostí se komplexní viskozita snižuje. Počáteční hodnota viskozity byla okolo 1000 000 Pa.s a postupně se snižovala až k hodnotě 100 000 Pa.s.

## 7 LISOVÁNÍ

Připravené směsi A i B s různým obsahem peroxidu byly vylisovány na hydraulickém laboratorním lisu (Obr. 30). Vzorek se odvážil na vahách dle požadované velikosti destičky a příslušné tloušťky. Poté se odvážené množství vložilo na kovové destičky s distančním rámečkem, které byly z obou stran vypořádány separačními PET fóliemi. Fólie se mezi materiál a destičky vkládal jednak z důvodu jednoduššího odformování výrobku ale také pro zabránění znečištění povrchu vylisku. Poté byl vzorek vložen do lisu a zalisován. Podmínky lisování jsou uvedené v tab. 31.



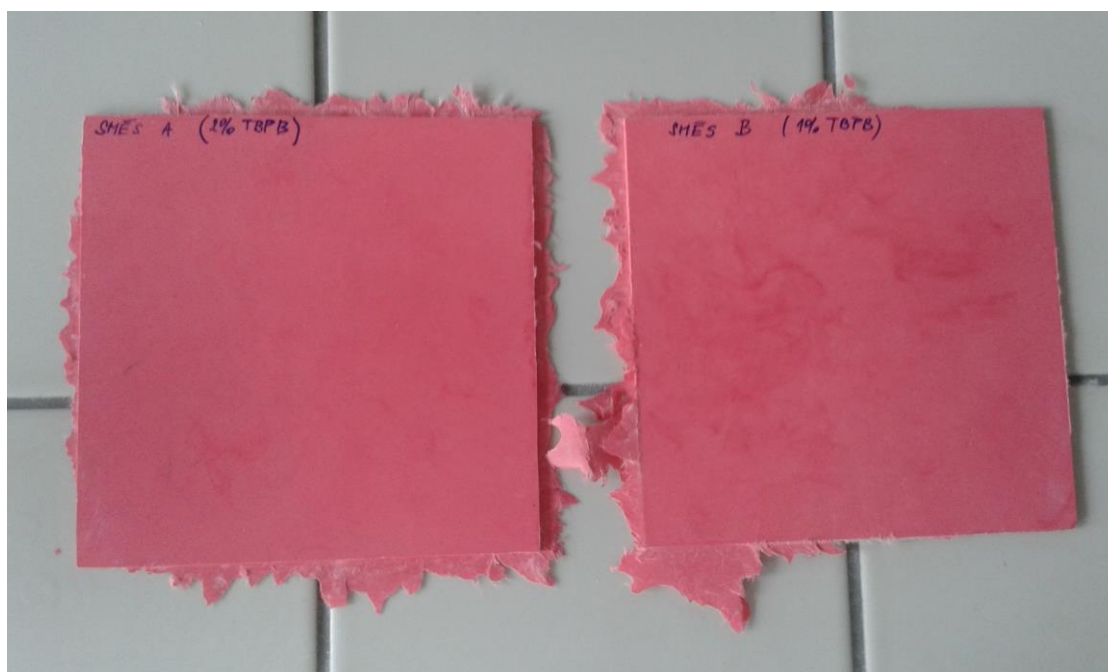
Obr. 30. Hydraulický lis

Podmínky lisování jsou uvedeny v Tab. 31.

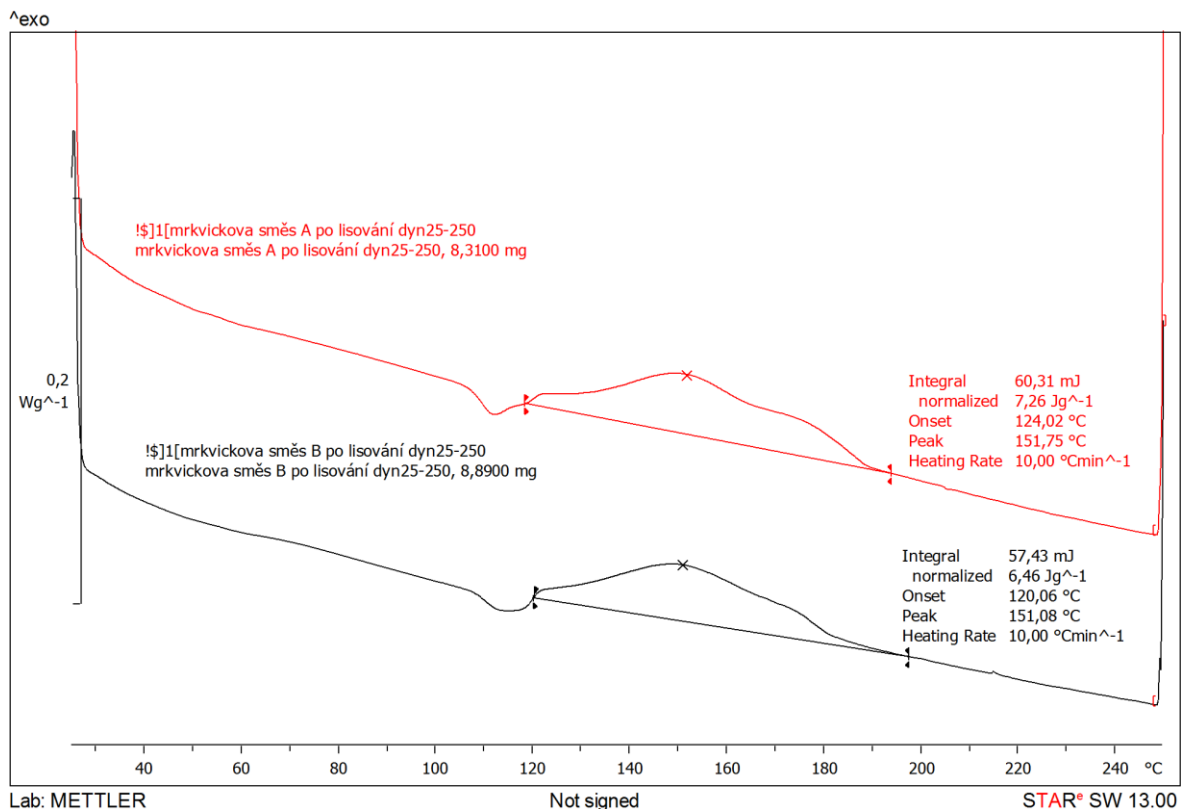
Navážka směsi	150g
Rozměr formy	12,5x12,5 cm tloušťka 2 mm.
Doba lisování	5 min
Lisovací teplota	130°C

Tab. 31. Lisovací podmínky

Na Obr. 31. jsou zobrazeny vylisované destičky, v levé části pro směs A, v pravé části pro směs B. Podle vizuální kontroly destiček jsou obě dvě kompletně vylisovány, mají celistvý a hladký povrch. Barva je dostatečně dispergovaná v celé části hmoty. Ani jedna destička nejeví žádné známky defektů, či nerovnoměrnosti plnění směsi. Z obrázku je dále patrné, že levá destička má rovnoměrnější vybarvení bez výrazných fleků a šmouh. Podmínky pro obě směsi byly stejné a můžeme tedy vyloučit, že by fleky mohly být způsobené nečistotami ve formě. Pro každé lisování byly vloženy mezi destičky čisté a nové PET fólie.



Obr. 31. Vylisované destičky v levé části směs A, v pravé části směs B



Graf. 40. Dynamický termogram pro vylisované destičky

Pro ověření zvolených lisovacích podmínek byl udělán na DSC přístroji dynamický scan uvedený v Graf. 37.. Residuální uvolněné teplo pro směs A bylo 7,26 J/g a pro směs B 6,46 J/g. Při dosažení teploty 120°C začíná probíhat dotvrzování. Průběh u obou vzorků je prakticky stejný. Teplota dosažení maximální hodnoty píku je 151°C pro obě směsi. Poté následuje mírný pokles. U obou hodnot je patrný druhý pík, vyskytující se okolo 175°C, který byl také zjištěn u nevylisované směsi.

## ZÁVĚR

Diplomová práce v teoretické části nejprve popisuje základní rozdělení kompozitních materiálů, jejich složení a základní vlastnosti jednotlivých složek.

V další kapitole jsou popsány podrobně polyesterové lisovací hmoty (tzv. BMC). Je zde uvedeno jejich základní složení, vlastnosti a účely použití. Zmíněn je i důvod vzniku materiálu, jeho historie a rozvoj materiálu v současnosti.

Poslední kapitola teoretické části popisuje výrobu a zpracování BMC směsí. Je zde popsán proces míchání, hnětení a lisování.

Cílem této diplomové práce bylo připravit v laboratorních podmínkách polyesterové lisovací hmoty (tzv. BMC) a najít vhodné parametry, kterými by bylo možné sledovat kvalitu připravovaných hmot.

Nejprve byly hledány správné přístroje pro míchání BMC směsí. Jako nejvhodnější míchací zařízení se ukázal Brabender plastograph s planetovou míchačkou. Stroj měl dostatečný výkon pro míchání viskózní směsi a je na něm možné připojit chlazení. Dále byl hledán přístroj pro vmíchání skelných vláken, ideální se ukázal dvouramenný hnětič s míchadly typu sigma s regulovatelnými otáčky.

Před vlastním mícháním lisovacích hmot byly měřeny viskozity jednotlivých složek a směsí. Měření probíhalo na přístroji Brookfield LVT. Nejprve se hledala do směsi vhodná pryskyřice. Z naměřených výsledků byla určena pryskyřice UP E 96. Poté se ověřoval vliv jednotlivých přísad na směs. Přidáním LPA do směsi se viskozita mírně snížila, ovšem po přidání MgO se hodnota opět zvýšila. S vyšším obsahem tohoto plniva se viskozita zvyšovala. MgO působilo tedy jako zahušťovadlo.

Důležitou roli v chování lisovací hmoty hraje použité plnivo, neboť se ho přidává poměrně velké množství až 70 hmot. %. Ovlivňuje jak výsledné vlastnosti výlisku, tak i tokové chování při lisování. V práci byly použity dva stejné typy vápence od stejného dodavatele s různou velikostí částic. K charakterizaci tzv. sekundární struktury neboli anizotropie částic byla použita metoda tzv. olejové adsorpce. Volný objem či prostor mezi jednotlivými částicemi plniva se určuje z objemu organické kapaliny – oleje, který absorbuje hmotnostní jednotka plniva – olejové číslo. Množství absorbovaného oleje pro mletý vápenec o veli-

kosti 2 $\mu$ m byl stanoven na 33,2ml/100g a pro mletý vápenec o velikosti 5 $\mu$ m 33,3 ml/100g. Hodnoty olejového čísla byly stejné pro obě velikosti vápence.

Po stanovení základních charakteristik vstupních surovin byly na výše uvedených zařízeních zamíchány dvě směsi s různým obsahem iniciátoru. Během přípravy těchto směsí byly odebírány vzorky pro stanovení průběhu vytvrzování. Po zamíchání se směsi nechali odležet 10 dní důkladně zabalené, aby se zabránilo úniku styrenu a po té bylo provedeno měření na RPA a byly vylisovány destičky.

Studium průběhu síťovací reakce bylo sledováno na DSC. Byl zjišťován vliv jednotlivých přísad do lisovací hmoty. Měřeny byly dvě směsi s rozdílným obsahem peroxidu. Měřením si zjistilo, že s vyšším obsahem peroxidu ve směsi se uvolňovalo více tepla, zvýšila se teplota zahájení reakce a celkové doby probíhajících reakcí jsou také vyšší. Byly také prokázány změny vlastností po přidání plniva do směsi a to tak, že se ve směsi redukuje množství reaktivních míst a zpomalují se reakce. Vápenec zvyšuje tepelnou vodivost, lépe odvádí teplo ze vzorku, zvyšuje viskozitu a snižuje tak pohyblivost segmentů.

Kompletně připravená směs A před lisováním byla testována na přístroji RPA. Byl proveden frekvenční a deformační test při 50°C. Z naměřených závislostí je zřejmé tokové chování připravené směsi v závislosti na použité frekvenci a deformaci. Směs A byla měřena dvakrát za sebou pro zjištění reprodukovatelnosti výsledků. Toto měření se zdá být vhodnou metodou k hodnocení lisovacích hmot, srovnání jednotlivých směsí, případně k optimalizaci vlastností lisovacích hmot.



## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- (1) SCHREIBER, Bruno. *Premixy; polyesterové a epoxydové lisovací hmoty*. [Vyd. 1.]. Praha: Státní nakl. technické literatury, 1965, 141 p.
- (2) JANČÁŘ, Prof. RNDr. Josef Csc. *Úvod do materiálového inženýrství kompozitů*. ÚCHM FCH VUT Brno. Brno, 1999, s. 40.
- (3) EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009, 351 s. ISBN 978-80-86960-29-6.
- (4) Kompozity- vyztužené plasty. [online]. [cit. 2014-10-25]. Dostupné z: <http://www.gdpkoral.cz/cojsou-kompozitni-materialy/w6>.
- (5) DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0617-6.
- (6) VILČÁKOVÁ, Doc. Ing. Jarmila, Ph.D. *POLYMERNÍ KOMPOZITY PŘÍRODNÍ A SYNTETICKÉ* [učebnicové texty]. [cit. 2014-02-24].
- (7) TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Katedra materiálů* [online]. [cit. 2014-10-25]. Dostupné z: [http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady\\_kmt\\_bakalari/NOM2/NOM2.htm](http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_bakalari/NOM2/NOM2.htm).
- (8) DAĐOUREK, Doc. Ing. Karel. *Kompozitní materiály definice a rozdělení* [online]. Technická univerzita v Liberci, 2008 [cit. 2014-02-24]. Dostupné z: [http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady\\_kmt\\_magistri/KM/Kompozity%20Dad/02defrozdzd.pdf](http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KM/Kompozity%20Dad/02defrozdzd.pdf).
- (9) KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Vyd. 1. Praha: VŠCHT, 2005, 190 s. ISBN 80-708-0568-4.
- (10) LAŠ, CSC, Prof. Ing. Vladislav. *Úvod do modelování v mechanice: Mechanika kompozitních materiálů - 1* [online]. Plzeň [cit. 2014-10-26]. Dostupné z: <http://www.kme.zcu.cz/download/predmety/229-umm-6.pdf>.
- (11) JUŘÍK, Michal. *Vliv doby zrání BMC materiálů na jejich reologické a zpracovatelské vlastnosti* [online]. Zlín, 2009 [cit. 2015-03-04]. Dostupné z: <https://dspace.k.utb.cz/handle/10563/10431>. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati. Vedoucí práce Jan Hrbáček.
- (12) AarePlast. *BMC (Bulk Moulding Compound)* [online]. [cit. 2014-11-09]. Dostupné z: <http://www.aareplast.ch/de/bmc>.
- (13) IDI Composites International. *Custom Formulated Bulk & Sheet Molding Compounds* [online]. 2015 [cit. 2015-04-03]. Dostupné z: <http://www.idicomposites.com/smc-bmc.php>.
- (14) MLEZIVA, Josef. *Polyestery, jejich výroba a zpracování*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1964, 405 s. ISBN 04-618-78.
- (15) Bloomberg Business. *Showa Denko Locates Second Bulk Molding Compound Plant in China* [online]. 2015 [cit. 2015-03-29]. Dostupné z: <http://www.bloomberg.com/article/2015-02-12/aslErNqnXyyc.html>.
- (16) Growth Opportunities for the Global Bulk Molding Compounds Market 2014-2019: Trends, Forecast, and Opportunity Analysis. *Lucintel: Insights that Matter* [online]. 2014 [cit. 2015-03-29]. Dostupné z: [http://www.lucintel.com/reports/chemical\\_composites/growth\\_opportunities\\_for\\_the\\_global\\_bulk\\_molding\\_compounds\\_market\\_2014-2019\\_trends\\_forecast\\_and\\_opportunity\\_analysis\\_october\\_2014.aspx](http://www.lucintel.com/reports/chemical_composites/growth_opportunities_for_the_global_bulk_molding_compounds_market_2014-2019_trends_forecast_and_opportunity_analysis_october_2014.aspx).
- (17) SERRÉ, C., M. VAYER, R. ERRE a C. OLLIVE. *Morphology of the outermost layer of a compression molded composite based on unsaturated polyester resin*. Journal of Materials Science, 1999. ISBN 10.1023/a:1004638432597.
- (18) LUKÁČOVÁ, Jozefína, Zdeněk DITRYCH, František KAŠPAR, Jiří NOVÁK, Jozef VALENTOVIČ a Jozef RAKÚS. *Polyesterové lisovací kompozice* [patent]. Vynález, 226247. Uděleno 01.02.1986. Dostupné z: <http://skpatents.com/16-226247-polyesterove-lisovaci-kompozice.html>.
- (19) JANČÁŘ, Josef, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Brno: VUT, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- (20) PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 9788070806623.

- (21) Mrkvičková, S.: Modifikace nenasycených polyesterových pryskyřic [PhD. Thesis] 2005, Fakulta Technologická –Univerzita Tomáše Bati, Zlín.
- (22) SAITO, Reiko, Wai-Ming J. KAN a L. James LEE. Thickening behaviour and shrinkage control of low profile unsaturated polyester resins. *Polymer*. 1996, vol. 37, issue 16, s. 3567-3576. DOI: 10.1016/0032-3861(96)00169-3.
- (23) *MatNet: Oxid hořečnatý (MgO)* [online]. [cit. 2015-03-15]. Dostupné z: <http://www.matnet.sav.sk/data/files/802.pdf>.
- (24) Wypych, G.: Handbook Of Fillers. ChemTech Publishing, 2000, Toronto, 2<sup>nd</sup> edition.
- (25) Wikipédia. *Calcium carbonate.jpg* [online]. 2005 [cit. 2015-03-07]. Dostupné z: [http://sk.wikipedia.org/wiki/S%C3%BAbor:Calcium\\_carbonate.jpg](http://sk.wikipedia.org/wiki/S%C3%BAbor:Calcium_carbonate.jpg).
- (26) Plastics a film. *Calcium Carbonate Product Portfolio* [online]. 2014 [cit. 2015-03-07]. Dostupné z: [http://www.imerys-carbonates.com/images/Plastics\\_Oct2014\\_NA.pdf](http://www.imerys-carbonates.com/images/Plastics_Oct2014_NA.pdf).
- (27) CABA, Koro de la, Pedro GUERRERO, Iñaki MONDRAGON a José M. KENNY. Comparative study by DSC and FTIR techniques of an unsaturated polyester resin cured at different temperatures. *Polymer International*. 1998, vol. 45, issue 4, s. 333-338. DOI: 10.1002/(sici)1097-0126(199804)45:4<333::aid-pi932>3.0.co;2-t.
- (28) CHAN-PARK, Mary B., Frederick J. MCGARRY a John A. BRIGGS. Tough low profile additives in sheet molding compound. *Polymer Composites*. 1996, vol. 17, issue 4, s. 537-547. DOI: 10.4271/720302.
- (29) Gündüz, G.: Processing of Unsaturated Polyesters. In: Cheremisinoff, N.P.. *Advanced Polymer Processing Operations*. 1998, William Andrew Publishing/Noyes. [online]: [\[http://knovel.com/web/portal/browse/display?\\_EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=297&VerticalID=0\]](http://knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=297&VerticalID=0).
- (30) CZESCHDESIGN. *Skleněná vlákna - historie a současnost* [online]. 2003 [cit. 2015-02-15]. Dostupné z: <http://www.czechdesign.cz/temata-a-rubriky/sklenena-vlakna-historie-soucasnost2975>.
- (31) NUNNERY, Len a Shelane BLEVINS. *APPLIANCE Magazine. Bulk Molding Compound: A Superior and Affordable Composite for the Appliance Design Engineer* [online]. 2003 [cit. 2014-11-09]. Dostupné z: <http://www.appliancemagazine.com/editorial.php?article=237>.
- (32) Kostka: Modelcentrum. *Sekané skleněné vlákno* [online]. [cit. 2015-03-07]. Dostupné z: <http://www.kostkamodelcentrum.cz/obchod.aspx?kategorie=337&polozka=6459&stranka=0&polozek=288>.
- (33) HULL, D. *An introduction to composite materials*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996, 326 s. ISBN 05-213-8855-4.
- (34) DAĐOUREK, Karel. *Druhy vláken* [online]. 2008 [cit. 2015-02-16]. Dostupné z: [http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady\\_kmt\\_magistri/KM/Kompozity%20Dad/05vlakna.pdf](http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KM/Kompozity%20Dad/05vlakna.pdf).
- (35) VRÁTNÍM, Pavel. *Skleněná vlákna pro kompozitní materiály*. 2014. Dostupné z: [http://nemat.zcu.cz/MN/Prezentace/Vratnik\\_sklenena%20vlakna%20pro%20kompozity\\_text.pdf](http://nemat.zcu.cz/MN/Prezentace/Vratnik_sklenena%20vlakna%20pro%20kompozity_text.pdf). Semestrální práce.
- (36) Měření kinematické a dynamické viskozity kapalin. *Laboratorní cvičení z Fyziky* [online]. [cit. 2015-03-17]. Dostupné z: [http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika\\_2/F2\\_lab\\_02.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_2/F2_lab_02.pdf).
- (37) Stanovení viskozity roztoků – teoretická část. *Vysoká škola chemicko-technologická* [online]. [cit. 2015-03-17]. Dostupné z: [http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/res\\_stanoveni\\_viskozity\\_roztoku/teorie.htm](http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/res_stanoveni_viskozity_roztoku/teorie.htm).
- (38) *Vlastnosti tekutin* [online]. Ostrava, 2010 [cit. 2015-03-17]. Dostupné z: <http://www.338.vsb.cz/PDF/vlastnosti%20tekutin.pdf>. Syllabus předmětu. Vysoká škola Báňská.
- (39) BALCAR, M., J. VRÁNA, J. HORÁK, P. ŠPATENKA, M. FENCL, M. HANZLÍK, J. MACHOVEC a T. VOGEL. *Modifikované nenasycené polyesterové lisovací kompozice*

- a způsob jejich přípravy [patent]. Patentový spis, 282 094. Uděleno 1997. Dostupné z: <http://spisy.upv.cz/Patents/FullDocuments/282/282094.pdf>.
- (40)ERCO. *TECHNICAL DATA SHEET E - 90*. 1. vyd. 2011.
- (41)ERCO. *TECHNICAL DATA SHEET E - 96*. 1. vyd. 2013, 1 s.
- (42)ERCO. *TECHNICAL DATA SHEET LPA*. 1. vyd. 2013, 1 s.
- (43) ChemSpider: Search and share chemistry. *Terc-butyl peroxybenzoate* [online]. 2015 [cit. 2015-04-20]. Dostupné z:<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.11472.html>.
- (44) SWEWE. *Stearan zinečnatý* [online]. 2015 [cit. 2015-04-20]. Dostupné z: [http://cs.swewe.net/word\\_show.htm/?72020\\_1&Stearan\\_zine%C4%8Dnat%C3%BD](http://cs.swewe.net/word_show.htm/?72020_1&Stearan_zine%C4%8Dnat%C3%BD).
- (45) COLTEX COLOR S.R.O. *Materiálový list: OMYACARB 2VA,5 VA,15 VA*. Mnichovo Hradiště, 2010.
- (46)BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, INC. *Viskozimetr Brookfield s odečtem na stupnici a elektronickým pohonem* [návod k obsluze]. [cit. 2.5.2015].
- (47)MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie*. Zlín : FT UTB, 2005. 258 s. Dostupné z WWW: <[http://web.ft.utb.cz/?id=0\\_2\\_5\\_3&iid=30{=cs&type=0}](http://web.ft.utb.cz/?id=0_2_5_3&iid=30{=cs&type=0})>.
- (48)STN EN ISO 787 - 5. *Všeobecné metody skúšania pigmentov a plnidiel: Časť 5: Stanovenie množstva absorbovaného oleja*. Bratislava: SSTN, 2001.
- (49)PAVLICA, Richard. *Sdílení tepla při výrobě kompozitů* [online]. Zlín, 2011 [cit. 2015-04-28]. Dostupné z:<http://theses.cz/id/24cfy5/?furl=%2Fid%2F24cfy5%2F;lang=en>. Diplomová práce (Ph.D.). Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- (50)Naitove, M. H.: *Plastics Technology*, 1997, (13), 5, p. 26-35.
- (51)WILCZYNSKI, Ondřej; POSPÍŠIL, Richard. RPA 2000 – univerzální nástroj pro gumárenský průmysl. *Plasty a kaučuk*. 2008, 45, 11-12, s. 326-335. ISSN 0322-7340.
- (52)MECHL, Ondřej. 2010. *Měření disperze plniv u reálných gumárenských směsí*. Zlín. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Vlákenný kompozitní materiál (4) .....	7
Obr. 2. Synergické chování složek kompozitu (5).....	9
Obr. 3. Vlastnosti nejčastěji používaných organických matric (2).....	11
Obr. 4. Způsob ukládání kompozitu (3).....	12
Obr. 5. Základní rozdělení kompozitů (10) .....	13
Obr. 6. Bulk Moulding Compound (12) .....	14
Obr. 7. Vnitřní struktura BMC materiálu (11, 17).....	17
Obr. 8. Řez BMC materiálu pod mikroskopem (11) .....	18
Obr. 9. Radikálová kopolymerace polyesteru se styrenem (20).....	20
Obr. 10. Modifikace vlastností nenasyčené polyesterové pryskyřice (3).....	21
Obr. 11. Uhlíčan vápenatý (25) .....	24
Obr. 12. Čistý BMC (11) .....	24
Obr. 13. Obarvený BMC (11).....	25
Obr. 14. Snímek z profilometru pro BMC materiály, (a) bez přídavku LP, (b) s přídavkem LP (11, 21).....	26
Obr. 15. Sekané skleněné vlákno (32) .....	27
Obr. 16. Druhy skleněných vláken (34).....	28
Obr. 17. Výroba skleněných vláken (34).....	29
Obr. 18. Závislost tečného napětí na rychlosti smykové deformace (36).....	30
Obr. 19. Rovnice popisující neneutonské chování tekutin (38).....	31
Obr. 20. Schéma rotačního viskozimetru (37).....	33
Obr. 21. Reogramy neneutonských kapalin (38) .....	34
Obr. 22. Nožový mixér Thermomix .....	47
Obr. 23. Detail míchacího elementu mixéru Thermomix .....	48
Obr. 24. Brabender Plastograph s planetovou míchačkou.....	49
Obr. 25. Detail planetové míchačky Brabenderu plastograph .....	49
Obr. 26. Dvouramenný hnětič s míchadly .....	50
Obr. 27. Detail míchacího elementu Dvouramenného hnětiče .....	51
Obr. 28. Viskozimetr Brookfield LVT (46).....	53

Obr. 29. Mletý vápenec smíchaný s olejem.....	63
Obr. 30. Hydraulický lis .....	95
Obr. 31. Vylisované destičky v levé části směs A, v pravé části směs B.....	96

## SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Procentuální zastoupení singulárních složek (1) .....	17
Tab. 2. Fyzikální vlastnosti MgO (23).....	22
Tab. 3. Mechanické vlastnosti MgO (23) .....	23
Tab. 4. Chemické vlastnosti E – 90 (40).....	40
Tab. 5. Vlastnosti tekuté pryskyřice (40).....	41
Tab. 6. Chemické vlastnosti E – 96 (41).....	42
Tab. 7. Vlastnosti tekuté pryskyřice (41).....	42
Tab. 8. Vlastnosti aditiva (42) .....	43
Tab. 9. Chemické a fyzikální vlastnosti TBPB (43).....	44
Tab. 10. Technická charakteristika (45) .....	46
Tab. 11. Složení lisovací hmoty.....	52
Tab. 12. Specifikace přístroje (46).....	54
Tab. 13. Viskozimetr LVT s vřetenem č. 4 při 60 RPM (ot/min) při teplotě 24°C, faktor 100 .....	55
Tab. 14. Viskozimetr LVT s vřetenem č. 4 při 60 RPM (ot/min) při teplotě 25°C, faktor 100 .....	55
Tab. 15. Hodnoty viskozity pro směs E96 + LPA + 0,5% MgO (směs 1) .....	56
Tab. 16. Hodnoty viskozity pro směs E96 + LPA + 1% MgO (směs 2) .....	56
Tab. 17. Hodnoty viskozity pro směs E96 + LPA + 1,5% MgO (směs 3) .....	57
Tab. 18. Hodnoty viskozity pro směs E96 + LPA + 2% MgO (směs 4) .....	58
Tab. 19. Hodnoty viskozity pro směs E96 + LPA + 2,5% MgO (směs 5) .....	59
Tab. 20. Hodnoty viskozity pro směs E96 + LPA + 3% MgO (směs 6) .....	59
Tab. 21. Očekávaná spotřeba oleje (48) .....	62
Tab. 22. Výsledky měření množství absorbovaného oleje Mletého vápence.....	63
Tab. 23. Složení vzorků pro DSC analýzu.....	66
Tab. 24. Počáteční teploty síťovacích reakcí .....	71
Tab. 25. Celková doba probíhající reakce .....	72
Tab. 26. Celkové množství uvolněného tepla pro směsi A .....	73
Tab. 27. Počáteční teploty síťovacích reakcí .....	80
Tab. 28. Celková doba probíhající reakce .....	81

Tab. 29. Celkové množství uvolněného tepla pro směsi B.....	82
Tab. 30. Stupeň konverze pro příslušné teploty.....	89
Tab. 31. Lisovací podmínky .....	96

## SEZNAM GRAFŮ

Graf. 1. Závislost viskozity na čase pro směs E 96 + LPA + 0,5% MgO .....	56
Graf. 2. Závislost viskozity na čase pro směs E 96 + LPA + 1% MgO .....	57
Graf. 3. Závislost viskozity na čase pro směs E 96 + LPA + 1,5% MgO .....	58
Graf. 4. Závislost viskozity na čase pro směs E 96 + LPA + 2% MgO .....	58
Graf. 5. Závislost viskozity na čase pro směs E 96 + LPA + 2,5% MgO .....	59
Graf. 6. Závislost viskozity na čase pro směs E 96 + LPA + 3% MgO .....	60
Graf. 7. Závislost viskozity na čase pro všechny směsi.....	60
Graf. 8. Termogram z dynamického měření pro směs 1A.....	67
Graf. 9. Termogram z dynamického měření pro směs 2A.....	68
Graf. 10. Termogram z dynamického měření pro směs 3A.....	68
Graf. 11. Termogram z dynamického měření pro směs 4A.....	69
Graf. 12. Termogram z dynamického měření pro směs 5A.....	69
Graf. 13. Termogram z dynamického měření pro směs 6A.....	70
Graf. 14. Souhrnný termogram všech vzorků pro směs A.....	70
Graf. 15. Termogramy směsi A – znázornění začátku reakce .....	71
Graf. 16. Termogramy dynamických měření v závislosti na čase.....	72
Graf. 17. Celkové množství uvolněného tepla směsi A.....	73
Graf. 18. Termogram z dynamického měření pro směs 1B.....	76
Graf. 19. Termogram z dynamického měření pro směs 2B.....	76
Graf. 20. Termogram z dynamického měření pro směs 3B.....	77
Graf. 21. Termogram z dynamického měření pro směs 4B.....	77
Graf. 22. Termogram z dynamického měření pro směs 5B.....	78
Graf. 23. Termogram z dynamického měření pro směs 6B.....	78
Graf. 24. Souhrnný termogram všech vzorků pro směs B.....	79
Graf. 25. Termogram směsi B .....	79
Graf. 26. Termogramy dynamických měření v závislosti na čase.....	80
Graf. 27. Celkové množství uvolněného tepla směsi B.....	82
Graf. 28. Porovnání počátečních teplot sířovacích reakcí (°C).....	84
Graf. 29. Porovnání celkových dob probíhajících reakcí .....	85
Graf. 30. Porovnání celkového uvolněného tepla hmoty A a B .....	85



Graf. 31. Isotermní termogram při 100°C.....	86
Graf. 32. Isotermní termogram při 110°C.....	86
Graf. 33. Isotermní termogram při 120°C.....	87
Graf. 34. Isotermní termogram při 130°C.....	87
Graf. 35. Isotermní termogram při 150°C.....	88
Graf. 36. Reziduální tepla stanovená po isotermního scanu.....	88
Graf. 37. Závislost komplexní viskozity na frekvenci.....	92
Graf. 38. Závislost viskozity na frekvenci.....	93
Graf. 39. Závislost komplexní viskozity na smykové rychlosti .....	94
Graf. 40. Dynamický termogram pro vylisované destičky.....	97