

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**Vliv zrání a podmínek skladování
termosetických polymerních kompozitních
materiálů na jejich visko-elastické vlastnosti**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor:	Bc. Filip Kubeš
Studijní obor:	Nanomateriálová chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	Prof. Ing. Lubomír Lapčík Ph.D.

Olomouc 2024

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně pod vedením prof. Ing. Lubomíra Lapčíka Ph.D. ve spolupráci s firmou HVM Plasma spol. s.r.o. a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

V Olomouci dne

.....

Filip Kubeš

Poděkování

Děkuji prof. Ing. Lubomíru Lapčíkovi Ph. D. za pokračování ve vedení práce. Děkuji celému kolektivu firmy HVM Plasma spol. s.r.o., doc. Mgr. Jiřímu Tučkovi Ph.D. za umožnění této spolupráce. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Jakobovi Vlčkovi Ph. D. za primární vedení práce a pomoc při měření. Děkuji Mgr. Janu Kolaříkovi Ph.D. a Mgr. Miroslavu Orságovi za pomoc s přípravou a cenné rady v průběhu vypracování této diplomové práce.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Filip Kubeš
Název práce:	Vliv zrání a podmínek skladování termosetických polymerních kompozitních materiálů na jejich viskoelastické vlastnosti
Typ práce:	Diplomová
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	prof. Ing. Lubomír Lapčík Ph. D.
Rok obhajoby práce:	2024
Abstrakt:	Diplomová práce se zabývá termosetickým materiálem BMC. V experimentální části byla připravena vlastní směs BMC, která byla následně skladována při dvou odlišných teplotách. Průběžné měření mechanických a viskoelastických vlastností bylo prováděno v různých stádiích zrání materiálu. Závěry materiálových zkoušek ukazují, jak viskozita, namáhání v tahu a ohybu a reakce vytvrzování závisí na teplotě skladování a čase zrání. Výsledky byly rovněž porovnány s komerčně dostupnou směsí BMC.
Klíčová slova:	BMC, Termoset, kompozitní materiál viskozita, reologie
Počet stran:	113
Jazyk:	Český

Bibliographical identification

Autor's first name and surname:	Filip Kubeš
Title:	Effect of ageing and storage conditions on visco-elastic properties of thermoset polymer composite materials
Type of thesis:	Master's Thesis
Department: Chemistry	Department of Physical Chemistry
Supervisor:	prof. Ing. Lubomír Lapčík Ph. D.
The year of presentation:	2024
Abstract:	<p>This thesis focuses on the thermosetting material BMC. In the experimental part, a custom BMC mixture was prepared, which was subsequently stored at two different temperatures. Continuous measurement of mechanical and visco-elastic properties was conducted at various stages of the material's aging. The conclusions of the material tests demonstrate how viscosity, stress in tension and bending, and the curing reaction depend on storage temperature and aging time. The results were also compared with a commercially available BMC mixture.</p>
Key words:	BMC, Thermoset, Composite Material, Viscosity, Rheology
Number of pages:	113
Language:	Czech

Obsah

I.	Úvod.....	8
II.	Teoretická část	9
1.	Kompozitní materiál	9
2.	Matrice.....	11
2.1.	Keramická matrice	11
2.2.	Kovová matrice.....	12
2.3.	Uhlíková matrice.....	12
2.4.	Polymerní matrice.....	13
3.	Reaktivní pryskyřice	15
3.1.	Vysokoteplotní pryskyřice.....	15
3.2.	Fenolické pryskyřice	16
3.3.	Vinylesterová pryskyřice.....	17
3.4.	Epoxidová pryskyřice	18
3.5.	Nenasycené polyesterové pryskyřice	19
4.	Výztuž	22
4.1.	Částice	24
4.1.1.	Anorganické částicové kompozity	24
4.1.2.	Nanočásticové kompozity.....	24
4.1.3.	Přírodní částicové kompozity	25
4.2.	Vlákna.....	25
4.2.1.	Uhlíková vlákna	27
4.2.2.	Aramidová vlákna.....	27
4.2.3.	Přírodní vlákna	27
4.2.4.	Borová vlákna.....	27
4.2.5.	Skleněná vlákna.....	28
5.	Bulk moulding compound (BMC)	29
5.1.	Minerální plnivo.....	31
5.2.	Aditiva.....	32
5.2.1.	Low-profile aditiva.....	32
5.2.2.	Separátor.....	32
5.2.3.	Pigment.....	33

5.3.	Zrání.....	33
5.4.	Výroba a formování	35
5.5.	Ekologie.....	37
6.	Materiálové zkoušky	40
6.1.	Statické Mechanické zkoušky	40
6.1.1.	Tahová zkouška.....	41
6.1.2.	Ohybová zkouška	44
6.2.	Reologie.....	45
6.3.	Diferenciální skenovací kalorimetrie.....	51
III.	Experimentální část.....	54
7.	Příprava BMC směsi	54
8.	Příprava zkušebních těles – lisování.....	60
9.	Zkušební metody a postupy	62
9.1.	Tahová zkouška.....	63
9.2.	Tříbodový ohyb	71
9.3.	Reologické měření.....	79
9.4.	DSC Analýza	89
9.5.	Elektronová mikroskopie.....	93
10.	Diskuse	96
10.1.	Mechanické vlastnosti	96
10.2.	Zrání a viskozita	100
10.3.	Vytvrzování.....	102
IV.	Závěr.....	104
V.	Summary.....	105
VI.	Seznam literatury.....	107
VII.	Seznam použitých zkratk a symbolů	112

I. Úvod

Termosetické polymerní kompozity představují významnou skupinu materiálů, jejichž aplikace a využití jsou široce rozšířené v mnoha průmyslových odvětvích. Tyto materiály, charakterizované schopností vytvářet rigidní chemické vazby při vytvrzování, nabízejí jedinečnou kombinaci mechanických, termálních a chemických vlastností, které je předurčují k využití v náročných aplikacích, kde jsou kladeny vysoké požadavky na odolnost, trvanlivost a stabilitu.¹

Oproti jiným typům polymerních materiálů, jako jsou termoplasty, termosety nabízí lepší tepelnou a chemickou odolnost, vyšší mechanickou pevnost a tuhost, a to díky jejich síťovité struktuře, která vzniká během procesu vytvrzování. Termosetické kompozity představují taky alternativu k tradičním kovovým materiálům, kde jim konkurují nižší hmotností, elektrickými vlastnostmi, útlumem vibrací, ale hlavně cenou a snazší zpracovatelností

V důsledku toho jsou termosetické kompozity často upřednostňovány pro aplikace vyžadující dlouhodobou stabilitu při vysokých teplotách nebo v agresivních chemických prostředích, jako jsou komponenty v leteckém průmyslu, automobilovém průmyslu, elektronice a konstrukčních aplikacích. Bulk Moulding Compound (BMC), jakožto specifický typ termosetického kompozitu, zaujímá důležitou roli v rámci této kategorie materiálů díky své všestrannosti, efektivitě výroby a možnosti přizpůsobení pro specifické aplikace. BMC kombinuje termosetickou polymerní pryskyřici s posilujícími vlákny, plnivy a dalšími aditivami, což umožňuje dosáhnout požadovaných vlastností pro konkrétní použití.²

Předmětem této diplomové práce je prozkoumat vliv zrání a podmínek skladování na viskoelastické a mechanické vlastnosti BMC, s cílem porozumět, jak tyto faktory ovlivňují finální vlastnosti materiálu. Speciální pozornost je věnována porovnání viskozity a mechanických vlastností BMC v různých fázích zrání a podmínek skladování, jež jsou faktory ovlivňující výkonnost a trvanlivost těchto kompozitů.

II. Teoretická část

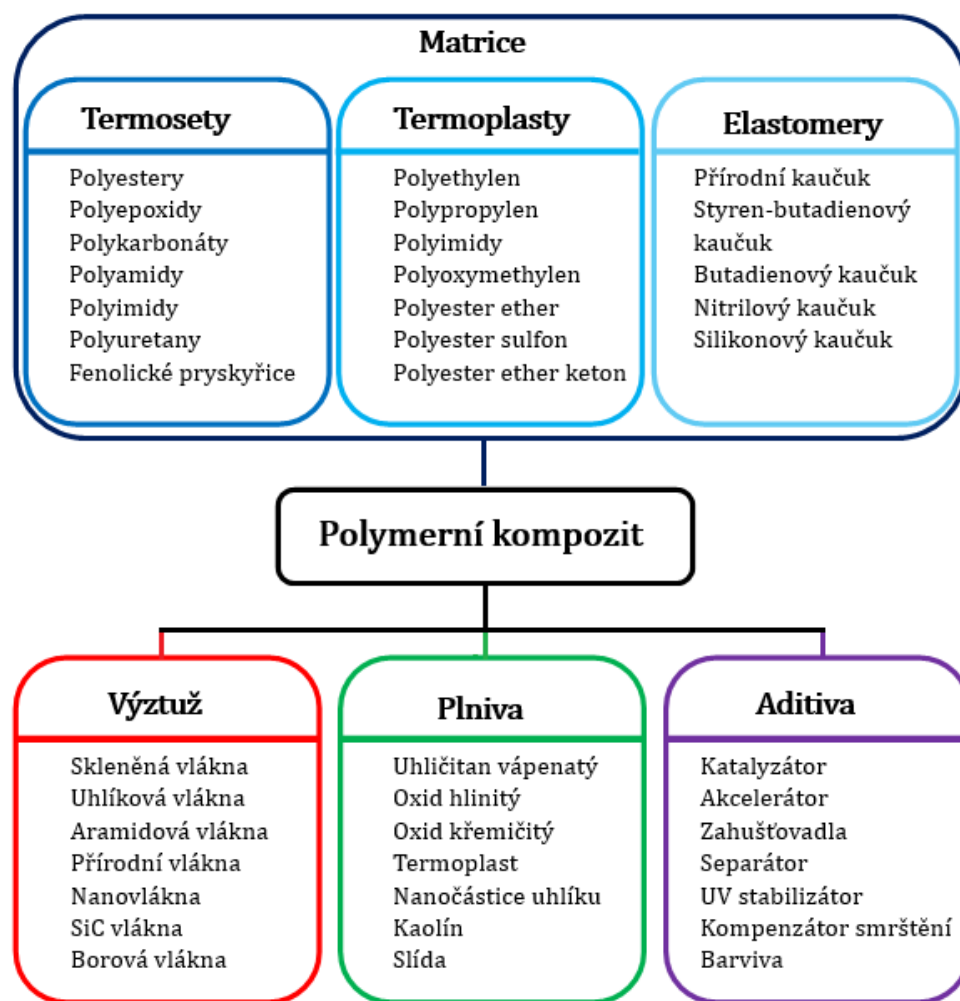
1. Kompozitní materiál

Koncept kompozitu nebyl vynalezen člověkem. V přírodě se nachází řada kompozitních materiálů. Příkladem je dřevo, které je kompozitem celulózových vláken v matrici přírodního lepidla zvaného lignin nebo stonek bambusu, který má strukturu podobnou epoxidové pryskyřici vyztužené uhlíkovými vlákny. Dalšími příklady jsou ulity bezobratlých, jako jsou plži a ústřice nebo kosti savců. Lidé si uvědomovali výhodu spojení různých prvků pro získání materiálu lepších vlastností s využitím ve stavebnictví. V zemích jako je Indie a Řecko se ke stavbě domů používaly plevy nebo slámy smíchané s hlínou po několik set let. Míchání slupek nebo pilin v hlíně představuje první částicový kompozit a míchání stébel slámy s jilem je zase příkladem kompozitu s krátkými vlákny.²

Definicí dnešního umělého kompozitního materiálu je heterogenní směs obecně složena z jedné či více diskontinuální fáze rozprostřené v kontinuální fázi. Kontinuální fáze se nazývá matrice a její rolí je vázat diskontinuální fázi a dodávat chemickou odolnost a tvar výsledné struktury kompozitu.³ Diskontinuální fáze neboli výztuž, může být stejně jako matrice, tvořena kovem, keramikou nebo polymerem a jsou nejčastěji ve formě částic a vláken, které udávají pevnost, tuhost a redukuje tepelnou roztažnost výsledného materiálu. Konečné vlastnosti kompozitu nejsou pouhým součtem vlastností zkombinovaných složek, ale mají synergicky lepší účinek nebo vykrývají nedostatky výchozích materiálů.^{2,4}

Kromě dvou hlavních komponent (matrice a výztuž) kompozitní materiály obsahují řadu dalších prvků jako jsou plniva a aditiva. Plniva se přidávají ve velkém poměru pro zlepšení mechanických, elektrických, termických vlastností a snížení ceny. Aditivy jsou dle potřeby katalyzátory, separátory, inhibitory barviva, UV stabilizátory atd. Obrázek 1 udává schéma různých složek, které se mohou podílet na složení polymerního kompozitu.³

Nejrozšířenějšími kompozity na planetě jsou beton a polymerní kompozity. Především plasty vyztužené vlákny obsahují konečná nebo nekonečná vyztužující vlákna o průměrné délce 14 mm a tloušťce 3,5 až 24 μm (nejčastěji sklo, uhlík či aramid). Z takto vyztužených plastů můžeme vytvořit anizotropní materiál – vykazující v různých směrech rozdílné vlastnosti nebo ortotropní materiál – vlastnosti jsou jedinečné a nezávislé ve třech vzájemně kolmých směrech či materiál izotropní – vlastnosti jsou ve všech směrech působení stejné. Takovým zástupcem je termosetický polymerní kompozit BMC.⁴



Obr. 1 – Schéma možných kombinací jednotlivých složek pro výrobu polymerního kompozitního materiálu. Převzato a upraveno ³

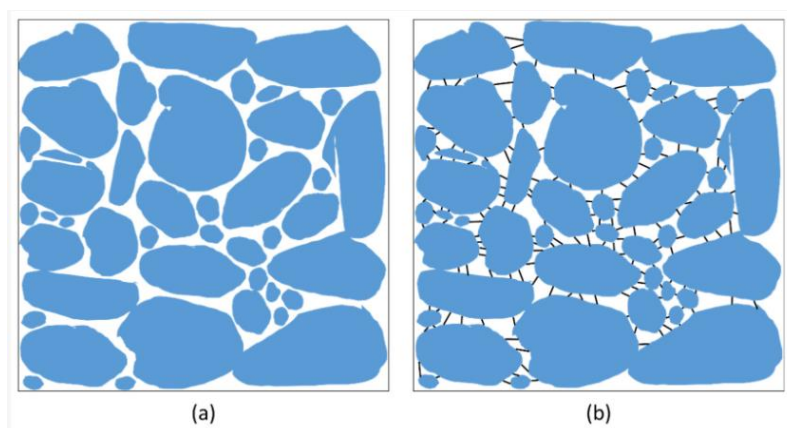
V literatuře ¹ se můžeme setkat s pojmem *hybridní kompozitní materiál*, kterým se rozumí kompozitní materiál, který kombinuje více jak jednu matici nebo více jak jednu výztuž či plnivo různorodých materiálu. Existují například vícematicové lamináty, ale nejčastěji jsou uvnitř polymerní matrice dva nebo více různých druhů vláken se zaměřením na vlákna přírodní (bavlna, len, konopí, bambus, vlna nebo hedvábí). ⁵ Tato kombinace vede k vylepšeným vlastnostem, které by jednotlivé typy vláken samy o sobě nedosáhly. Výsledkem je kompozitní materiál, který využívá přednosti každého typu vlákna, jako je pevnost, tuhost, hmotnost a odolnost proti korozivním vlivům, čímž zvyšuje celkový výkon a efektivitu materiálu. Hybridní kompozity se často používají v aplikacích vyžadujících lehké materiály s vysokou pevností a odolností, jako jsou automobilový průmysl, letectví, stavebnictví a sportovní vybavení. ¹

2. Matrice

Úlohou matrice je celému kompozitu poskytnout geometrický tvar, zajistit převedení namáhání z vlákna na vlákno (či jiný typ výztuže), pevně fixovat vlákna ve svých polohách a chránit je před vlivy okolí. Zásadním hlediskem pro kvalitu kompozitu je zajištění adheze na fázovém rozhraní matrice – výztuž. Matrice musí mít vhodnou viskozitu a povrchové napětí, aby vlákno dokonale smáčela (bez tvorby bublin).⁴ Pro kompozity s vysokým podílem skleněných vláken je povrch vláken opářen apretací, která zaručí dokonalejší adhezi pryskyřice k povrchu skla kovalentními vazbami (nejčastěji organoalkoxysiloxany).⁶

2.1. Keramická matrice

Kompozity s keramickou maticí (CMC) kombinují keramickou matici, často složenou z oxidu hlinitého, karbidu křemíku nebo uhlíku, s posilujícími vlákny, která mohou být spojitá nebo nespojitá a jsou vyrobena z materiálů jako je karbid křemíku (SiC), oxid hlinitý (Al_2O_3) nebo uhlík (obr. 2, CMC a uhlíkové nanotrubičky). Mechanické vlastnosti, tepelnou stabilitu, lepší odolnost proti lomu, tvrdost a pevnost ve srovnání s běžnou keramikou mimo jiné výrazně zlepšuje fúze těchto kompozitů s karbidy, nitridy a boridy přechodných kovů (zirkonium, hafnium, titan).⁷ Integrace jemných spojitých keramických vláken pro posílení, porozita a vysoké teploty spékání přesahující 2000 °C, přinášejí výrobní výzvy. Přesto se CMC vyznačují vynikající mechanickou odolností a tepelnými vlastnostmi, projevují mimořádnou odolnost proti vysokým teplotám, tepelným šokům a korozi. Tyto atributy je činí vysoce vhodnými pro náročné sektory, včetně letectví a jaderné energetiky.^{7,8}



Obr. 2 – a) sintrovaný keramický kompozit, b) stejný kompozit vyztužený uhlíkovými nanotrubičkami. Převzato z⁹

2.2. Kovová matrice

Kompozity s kovovou maticí (MMC) jsou kovy nebo slitiny především hliníku, hořčíku, titanu, olova a zinku, které obsahují částice, vlákénka, vlákna nebo plné i duté mikro/nanočástice vyrobené z jiného materiálu (SiC, Al₂O₃, nitrid boru a uhlík – saze, grafit (obr. 3), nanotrubičky). Tyto materiály lze upravit kombinací plniva a matrice, aby disponovaly vlastnostmi jako vysoká specifická pevnost a tuhost, vysoká tvrdost a odolnost proti opotřebení, nízké koeficienty tření a tepelné roztažnosti, vysoká tepelná vodivost a vysoká absorpce energie. V současné době se výzkum materiálů zabývá pokročilými vlastnostmi MMC jako samoopravování, samočištění a samomazání, které mohou zlepšit energetickou účinnost a spolehlivost automobilových systémů a komponent. MMC dominují především v automobilovém průmyslu v součástech kde se klade důraz na pevnost lehkost a kde dochází k mechanickému opotřebení např: plochy ložisek, písty, hřídele, deformační zóny. Výroba MMC představuje největší výzvu a současně komerčně nejvýhodnější je míchání kovových prášků s vyztužujícími materiály, jejich stlačení do požadovaného tvaru a následné zahřívání bez tavení k vytvoření pevného kusu.¹⁰



Obr. 3 – Píst a kompozitní válec vyrobený ze slitiny hliníku a grafitových částic vyvinutý v Centru pro kompozitní materiály Univerzity Wisconsin-Milwaukee. Převzato a upraveno ¹⁰

2.3. Uhlíková matrice

Vedle již zmíněných keramických, kovových a, v této práci dále více rozebraných, polymerních matric existuje ještě v průmyslu nejméně rozšířený čtvrtý druh – uhlíková a s ní speciální typ kompozitu. Uhlík-uhlík kompozity se skládají z uhlíkových vláken zabudovaných do uhlíkové matrice (grafit). Tyto materiály se využívají v prostředích vyžadujících velmi vysoké teploty, až do

3000°C. Nabízejí významné výhody díky své nízké hmotnosti a vynikající pevnosti, odolnost proti únavě a vyšší tepelnou vodivost. Avšak mají některé nevýhody, jako jsou vysoké náklady, nízkou smykovou pevnost a náchylnost k oxidaci při vysokých teplotách. Vyrábí se procesem nízkotlaké karbonizace a následné pyrolýzy z grafitové tkaniny a vrstev pryskyřice (fenolová, smola, furfurylový ester). Aplikace uhlík-uhlík kompozitů zahrnují nosové kužely raketoplánů nebo brzdy letadel pro jejich schopnosti odolávat extrémním teplotním změnám.^{1,11}

2.4. Polymerní matrice

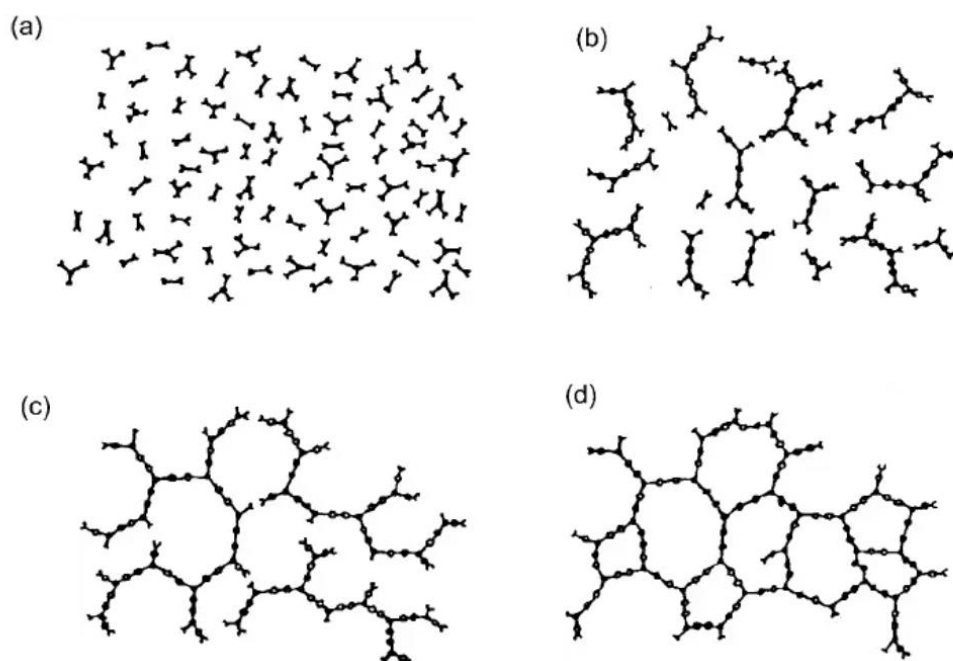
V případě polymerní matrice rozlišujeme na základě vnitřní struktury a s ní spojenými vlastnosti tři základní druhy plastů: termoplast, elastomer a termoset (dříve reaktoplast). V porovnání s kovovou a keramickou matricí není potřeba vysokých teplot a někdy vyšších tlaků, a to dramaticky snižuje náklady spojené s výrobou. Druh použité reaktivní pryskyřice určuje vlastnosti matrice jako maximální provozní teplotu, odolnost proti vlhkosti a chemikáliím a oxidační stabilitu výsledného kompozitu.¹²

Termoplast je vysoce viskózní pryskyřice (10^3 až 10^5 Pa·s) nebo ve formě pevných granulí. Příklady takových polymerů jsou – polypropylen (PP), polyether ether keton (PEEK), polyfenylen sulfid (PPS) či polyetherimide (PEI). Termoplast může být zahřátý nad teplotu tání do formy taveniny pro tvarové zpracování a opět zchlazen do původní formy. Jeho struktura je tvořena dlouhými lineárními polymerními řetězci, které drží při sobě slabými vazebnými interakcemi a vyžadují vyšší teploty při výrobě než termosety.¹³ Z plastových matric vynikají svojí vlastností tvořit při vyšších teplotách taveninu, což umožňuje materiál přetvářet či snadněji recyklovat.⁴

Elastomery jsou charakteristické nižší hustotou síťování. Tato vnitřní strukturální odlišnost dodává elastomerům výjimečnou pružnost, což je vlastnost, která je odlišuje od více tuhých a křehkých termosetů. Pod vlivem zatížení mohou molekuly klouzat vůči sobě a deformovat se. Aby základní materiál měl dobrou elasticitu, podstupuje vulkanizaci. Jedná se o proces tuhnutí, který vytváří více či méně tuhou trojrozměrnou síť bez odstranění flexibility molekulárních řetězců. Komerčně nejvyužívanějším zástupce je styren butadienový kaučuk pro výrobu pneumatik.³ Při výrobě a designu kompozitních materiálů jsou unikátní charakteristiky elastomerů využívány především pro jejich schopnost zavést pružnost a tlumící vlastnosti.¹⁴

Termoset začíná jako nízko viskózní reaktivní pryskyřice (řádově stovky Pa·s), která se zpracovává zahříváním nad teplotu tání. Vzhledem k tomu, že termosetová pryskyřice během zpracování tuhne a vytvrzuje se do rigidní vnitřní struktury, nelze ji znovu zpracovat opětovným ohřevem. Termosetické

pryskyřice se vytvrzují přidáním katalyzátoru (případně urychlovače) a dodáním energie (tepelné záření). Tyto trojrozměrně zesítené materiály dosahují sice vysokých hodnot pevnosti a tuhosti (Youngova modulu), ale jsou často křehké a jejich tažnost se pohybuje v řádu setin až jednotek procent. Důležitým prvkem při zesítnění je bod gelace, při kterém vzniká nekonečně velká makromolekula, při teplotě gelace již systém vlivem vysokého smykového napětí neteče (obr. 4, (c)).¹⁵ Mezi polymerními matricemi vynikají svojí pevností, strukturální stálostí a nízkou cenou, ale velkou nevýhodou tvoří nesnadná recyklace.⁴ Tyto materiály a především jejich vyztužené kompozity našly uplatnění v průmyslu jako konstrukční součásti automobilů, kluzná ložiska, těsnění hřídelí, ozubená kola pro svou pevnost a součásti čerpadel či vrtů pro svoji chemickou odolnost.^{1,14}



Obr. 4 – Stádia vytvrzování termosetu: **a)** kopolymery a iniciátor před příslušnou reakcí, **b)** iniciace a propagace vytvrzovací reakce, **c)** bod gelace, **d)** vytvrzený a zesítněný polymer. Převzato z¹²

Pro lepší přehlednost vlastností byla zhotovena tabulka 1¹⁶, kde jsou porovnány výhody a nevýhody tří popsaných druhů plastů v průmyslovém odvětví.

Tabulka 1-Přehled vlastností jednotlivých typů plastů pro polymerní matrice kompozitů.¹⁶

Termoplast	Termoset	Elastomer
Výhody:		
Nereagující: žádné vytvrzení není požadováno	Dobré smáčení vláken pro kompozity	Nízká teplota zpracování
Rychlé zpracování vysoká tažnost	Nízká viskozita	
Vysoká pevnost při nárazu	Nízká teplota zpracování	Vysoká tažnost a flexibilita
Absorbuje málo vlhkosti	Odolnost proti únavě	Vysoká pevnost při nárazu
	Odolná proti creep	
Lze recyklovat	Dobrá stlačitelnost	
	Vysoká odolnost vůči rozpouštědlům	
Nevýhody:		
Velmi vysoká viskozita	Dlouhá doba zpracování	Dlouhá doba zpracování
Vysoká teplota zpracování (300-400 °C)	Špatná odolnost proti creep	Nízká tažnost
Špatná odolnost proti dlouhodobé deformaci zatížením (creep)	Nízký Youngův modul	Nízká pevnost při nárazu
	Nízká pevnost v tahu	Nízká životnost
		Absorbuje vlhkost
		Nelze recyklovat

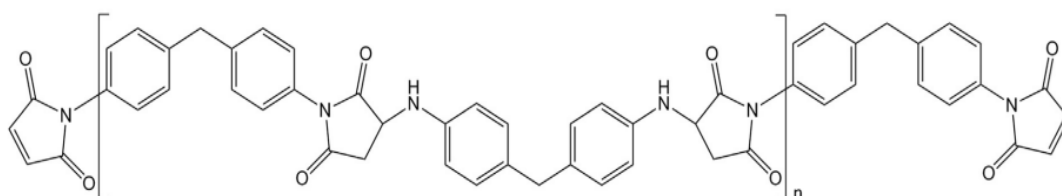
3. Reaktivní pryskyřice

Reaktivní pryskyřice tvoří skupinu termosetů nejčastěji používanou při výrobě kompozitů. Jedná se o viskózní kapalně látky, které se buď samostatně nebo za pomoci tvrdidel – iniciátorů, katalyzátorů a urychlovačů, vytvrzují polyadící nebo polymerací bez odštěpení nízkomolekulárních těkavých složek.⁴ Dále následuje výčet průmyslově nepoužívanějších pryskyřic a jejich vzájemné srovnání vlastností, oblasti použití a ceny.

3.1. Vysokoteplotní pryskyřice

Bismaleimidy (BMI) (obr. 5), polyimidové pryskyřice a kyanátové estery představují skupinu adičně se zesítujících termosetů s vysokou tvrdostí a tuhostí odolávající dlouhodobě vysokým teplotám a krátkodobě až 315 °C, což je

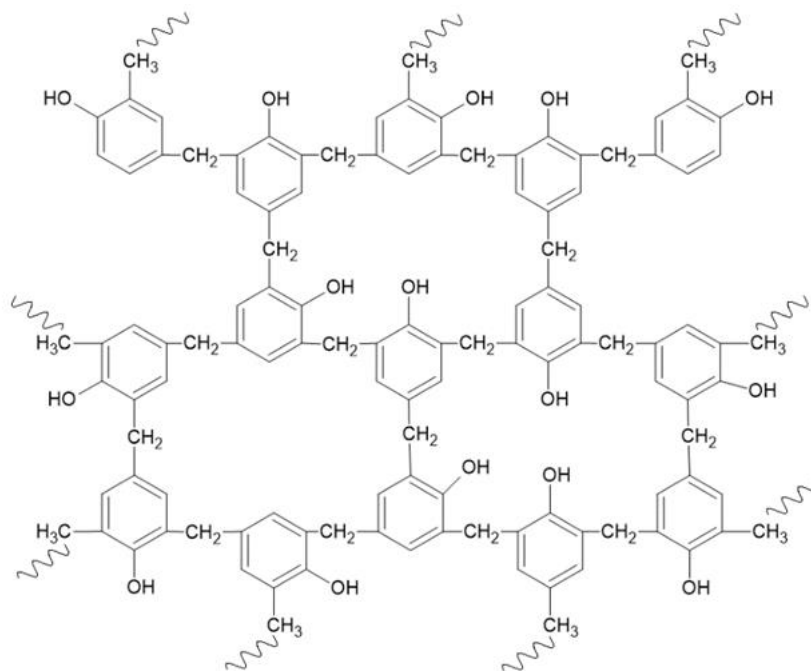
mnohem vyšší než u epoxidových (EPR) a nenasycených polyesterových pryskyřic (UPR). Pro kvalitní kompozitní materiály se dnes využívá k vytvrzení pryskyřice adiční reakce (např. reverzní Diels-Alderova reakce). Za svoji pevnost i při vysokých teplotách vděčí právě imidové vazbě $R-C(=O)-N(R')-C(=O)-R''$. Jejich kompozity (především s uhlíkovými vlákny) díky svým výjimečným vlastnostem a také vlivem náročného procesu přípravy a s tím spojené vysoké ceny, našly uplatnění v součástech proudových motorů a konstrukci vysokorychlostních vojenských letadel (BMI kompozit tvoří 24 % rámu stíhačky F-22 Raptor) a astronautice.^{17, 12, 18}



Obr. 5 – Struktura polymeru BMI vycházející z monomeru 4,4'-bismaleimidodifenylmethan. Převzato a upraveno z¹⁸

3.2. Fenolické pryskyřice

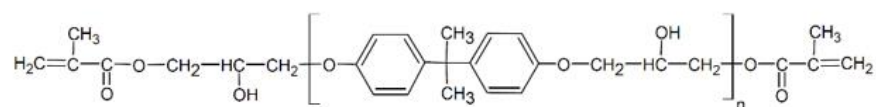
Fenolické pryskyřice patří mezi nejstarší a dnes méně používané zástupce z řad termosetových pryskyřic. Jedná se o fenol-formaldehydové pryskyřice schopny síťovací reakce pomocí kyselin či zásad nebo zvýšené teploty. Rozdělují se na novolaky a resoly, které se liší na základě reakce formaldehydu a fenolu a zesíťovací reakce. Novolaky jsou vysokoviskózní až pevné látky připravující se kyselé katalyzovanou reakcí formaldehydu s přebytkem fenolu a vytvrzující se zásadami. Resoly jsou nízkomolekulární fenolické pryskyřice připravující se bazicky katalyzovanou reakcí fenolu s přebytkem formaldehydu a vytvrzující se pomocí kyselin nebo zvýšené teploty. Samotný proces vytvrzování je exotermní polykondenzační reakce, při které se uvolňuje nízkomolekulární produkt (voda) a výsledkem je termoset – *rezit* (obr. 6). Vyznačují se velmi nízkou hořlavostí a nízkou toxickými degradačními produkty. Jsou velmi tvrdé a chemicky odolné, ale nevýhodami jsou křehkost a vysoké smrštění při zesíťovací reakci. Kompozity těchto pryskyřic se využívají častěji pro vnitřní vybavení vlaků, osobních vozidel a letadel.^{4, 19}



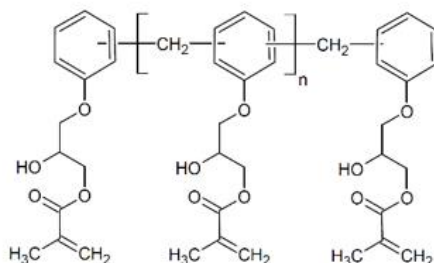
Obr. 6 – Struktura vytvrzené fenolické pryskyřice – rezitu. Převzato a upraveno ⁴

3.3. Vinylesterová pryskyřice

Vinylesterová pryskyřice (VER) Vycházejí ze základních složek fenolických pryskyřic jako jsou bisfenol A a epoxid nebo fenol-formaldehydová pryskyřice (novolak) a epoxid (obr. 7). Jsou podstatně reaktivnější a vzhledem ke kratším molekulovým řetězcům mají nižší viskozitu a vyšší stupeň zesítní. Jsou stejně jako UP-R rozpuštěny ve styrenu, který slouží také jako síťovací činidlo a vytvrzují se radikálově pomocí přídatku peroxidu. VER se liší od UPR tím, že zesíťování probíhá pomocí esterových vazeb na koncových methakrylátových skupinách. Jsou také houževnatější a mají vyšší chemickou odolnost a UV stálost, ale hlavní nevýhodou je zde vyšší cena. Využívají se především pro výrobu nosných konstrukcí a rotorových listů. Přídavkem izokyanátu do k zesíťovací reakci dostáváme pevnější, tepelně i chemicky odolnější vinylesterurethanové pryskyřice, kde urethanové skupiny zajišťují dobrou vazbu se skleněnými vlákny. Jsou ale křehčí a více hydrofilní. ^{4,20}



Bisfenol A epoxid-vinylesterová pryskyřice

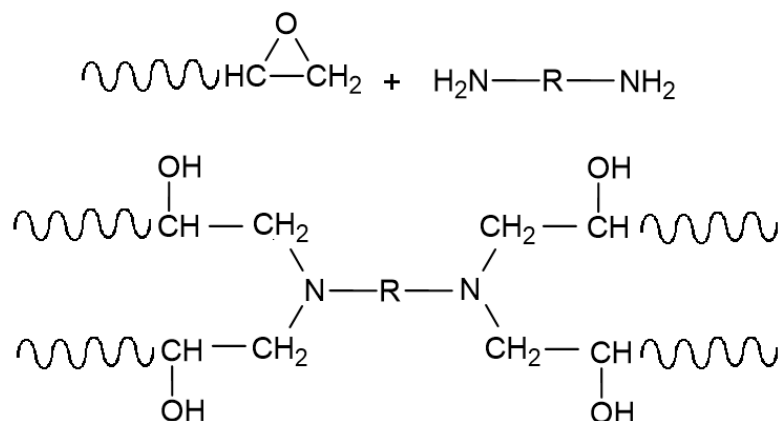


Epoxid-vinylesterová novolaková pryskyřice

Obr. 7 – Struktura vinylesterových pryskyřic. Převzato a upraveno ²¹

3.4. Epoxidová pryskyřice

Epoxidové pryskyřice (EPR) jsou za normální teploty kapalné nebo pevné látky, obsahující minimálně jednu epoxidovou skupinu – těsnou strukturu kruhu C-O-C. EPR se na rozdíl od UPR a VER skládají z molekul pryskyřice a tvrdidla (aminy, aldehydy, kyseliny, fenoly apod.), které se přidávají ve větším množství, avšak v přesném stechiometrickém poměru, protože obsahují aktivní vodíkové atomy schopné otvírat napjatý epoxidový kruh polyadiční reakcí, tak dochází k zesíťení (obr. 8). Tento proces je obvykle pomalejší, protože se nejedná o řetězovou reakci, ale do reakce vždy vstupuje několik molekul pryskyřice a tvrdidla, tak, že jeden aktivní kyslík tvrdidla otvírá vždy jeden epoxidový kruh a váže se na jeho uhlík. EPR mají širokou škálu kombinovatelnosti pryskyřic a tvrdidel, obecně však vynikají mechanickými vlastnostmi, vysokou rozměrovou stálostí a adhezí k podkladu. Vláknenné kompozity (především uhlíková a skleněná vlákna) vynikají pevností i v horkých a vlhkých prostředích. Nalézají využití v elektrotechnice, letectví, výrobě lodí, astronautice a výrobě listů větrných elektráren. Hlavní nevýhodou je jejich vysoká cena oproti UPR a VER.^{22, 16}

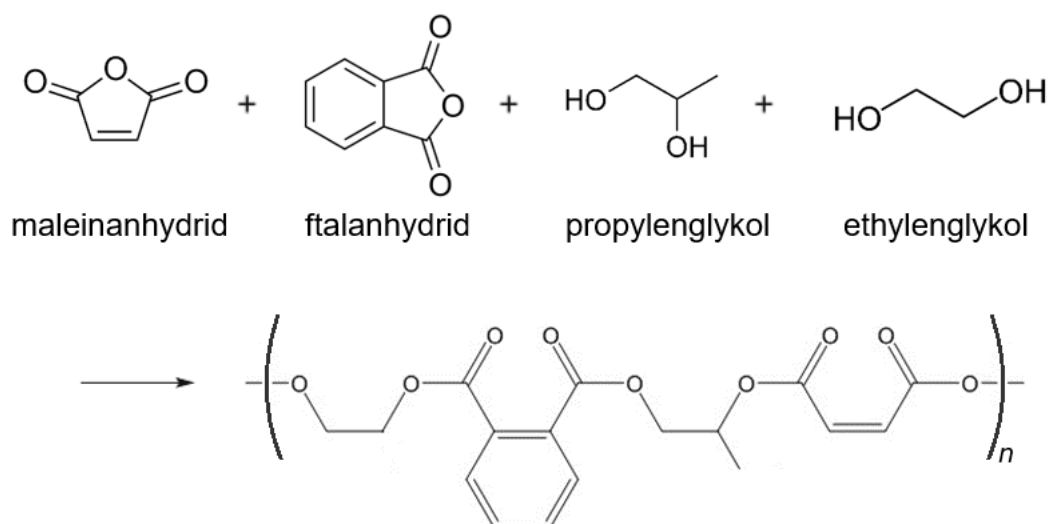


Obr. 8 – Struktura a schéma vytvrzování epoxidové pryskyřice – reakce epoxidových skupin s diaminem. Převzato a upraveno ^{4, 21}

3.5. Nenasycené polyesterové pryskyřice

Nenasycené polyesterové pryskyřice (UPR) jsou bezbarvé až slabě nažloutlé roztoky lineárních nenasycených polyesterů rozpuštěných v polymerace schopných monomerech (methyl-methakrylát (MMA), diallylfthalát, vynil ester, styren). UPR se vyrábějí z dikarboxylových kyselin, nejčastěji ortho-, iso- nebo tereftalové, fumarové či maleinové nebo jejich anhydridů, polykondenzací s dioly, především 1,2-propylenglykolem a ethylenglykolem. Polykondenzační reakcí v rozmezí 210-230 °C vzniká polymerní řetězec spojený esterovou vazbou obsahující nenasycenu vazbu (obr. 9). ²³

Použití kyseliny orthoftalové zlepšuje zpracovatelské vlastnosti a zvyšuje chemickou odolnost, kyselina tetrahydroftalová zvyšuje houževnatost a tepelnou odolnost, kyselina izoftalová a tereftalová jsou základem pro kompozity odolné proti hydrolýze. Vzhledem k nízké ceně se nejvíce používají kyseliny maleinové a fumarové ve formě jejich anhydridů.⁴ Ze stejného důvodu nízké ceny se v průmyslu volí především jednoduché dioly jako ethylenglykol či propylenglykol. Volba diolu ovlivní výsledné mechanické, tepelné a chemické vlastnosti výsledného esteru. Dlouhý řetězec či alifatická struktura mají za následek větší flexibilitu a v důsledku toho např. nižší skelný bod, opakem jsou aromatické látky jako bisfenol A. Dále můžeme pomocí diolů zavádět další dvojité vazby pro rigidnější zesílení kopolymeru. ⁶



Obr. 9 – Složení a struktura typického nenasyceného polyesteru jednotlivých komponent. Převzato a upraveno z ⁶

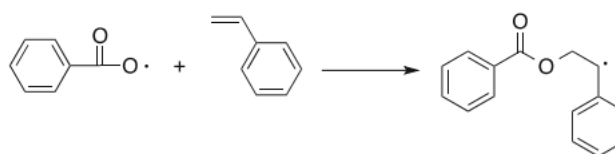
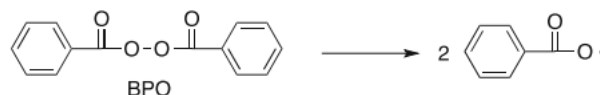
Protože je tento typ pryskyřice vysokoviskózní, rozpouštějí ve monomeru, který snižuje viskozitu a současně působí při radikálovém vytvrzování jako kopolymerační monomer. Podobně jako styren, MMA může být polymerizován do síťové struktury a často se používá k vytváření pryskyřic s vysokým leskem a odolností proti poškrábání. Vinylester zvyšuje chemickou a mechanickou odolnost a diamonium fosfát se používá pro vysokou tepelnou odolnost a elektrickou izolaci. Ve volbě síťovacího monomeru hraje hlavní roli oblast použití a cena.²³

Hlavní výhodou je především nízká cena UPR pryskyřic dále také dobré smáčení vláken, vysoká rychlost vytvrzování, vysoká variabilita při zpracování a dobrá odolnost vůči povětrnostním podmínkám od -50 do 150 °C, izolace tepla, zvuku a elektřiny. Nevýhodami jsou velké smrštění při zpracování (2 až 7 %), malá odolnost vůči alkalickému namáhání a problém emisí styrenu.^{4, 19}

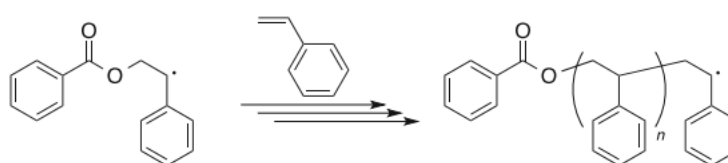
Samotné zasíťování (vytvrzení) je zajištěno další kopolymerací s monomerem obsahující vinylovou funkční skupinu, která radikálovým mechanismem reaguje s dvojnými vazbami řetězce nenasyceného polyesteru (obr. 11). Nejčastějším síťovacím činidlem je právě styren, ve kterém je pryskyřice rozpustná a může tak upravovat její viskozitu. Volné radikály v systému generuje iniciátor, kterým je organický peroxid (terc-butylperbenzoát, benzoylperoxid (BPO), methyl-ethyl keton peroxid nebo azosloučenina (azobisisobutyronitril), při zvýšené teplotě nebo interakcí s UV zářením, viditelným zářením, ionizujícím zářením či s pomocí katalyzátorů. Za vhodných podmínek se tedy iniciátor rozpadá na radikály a iniciuje se radikálová polymerace o mechanismu tří kroků (obr. 10). Při iniciaci se za zvýšené teploty generují z BPO benzenkarboxylové radikály, jež zahajují

řetězovou polymerizaci. Proces propagace představuje předávání radikálu mezi monomery styrenu a růst polymerního řetězce. Terminace znamená ukončení polymerizace obvykle kombinací dvou radikálů polystyrenu.²⁴

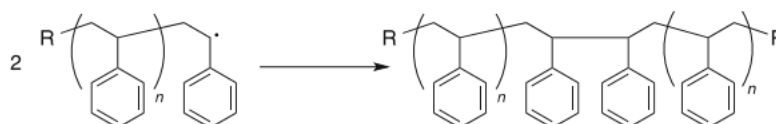
Iniciace



Propagace

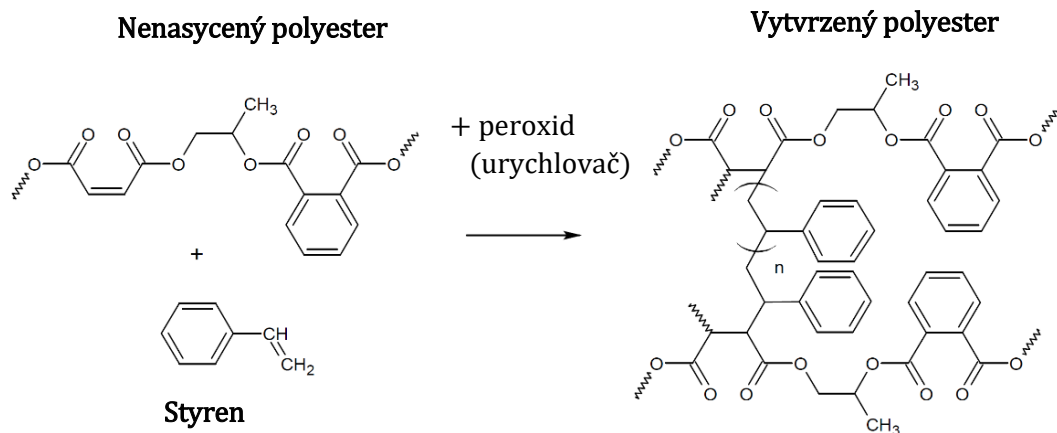


Terminace



Obr. 10 – Schéma Radikálové polymerizace styrenu s kroky iniciace, propagace a terminace rekombinací dvou radikálů. Převzato a upraveno z²⁴

Vytvrzování může probíhat za normální nebo zvýšené teploty bez vzniku vedlejších těkavých produktů. Radikálová polymerace je zahájena tepelnou iniciací organického peroxidu jako zdroje radikálů a jako urychlovač se obvykle používá 1-10% roztok solí Co (pro benzoylperoxid) nebo 10 % roztok dimethylacetamidu (pro ketoperoxidy). Nebo naopak pro dlouhodobější stabilitu i při nepříznivých podmínkách (přeprava, skladování) je možné použití inhibitorů (nejčastěji hydrochinon), které vychytávají uvolněné radikály a zabraňují předčasnému vytvrzení.^{6,19}

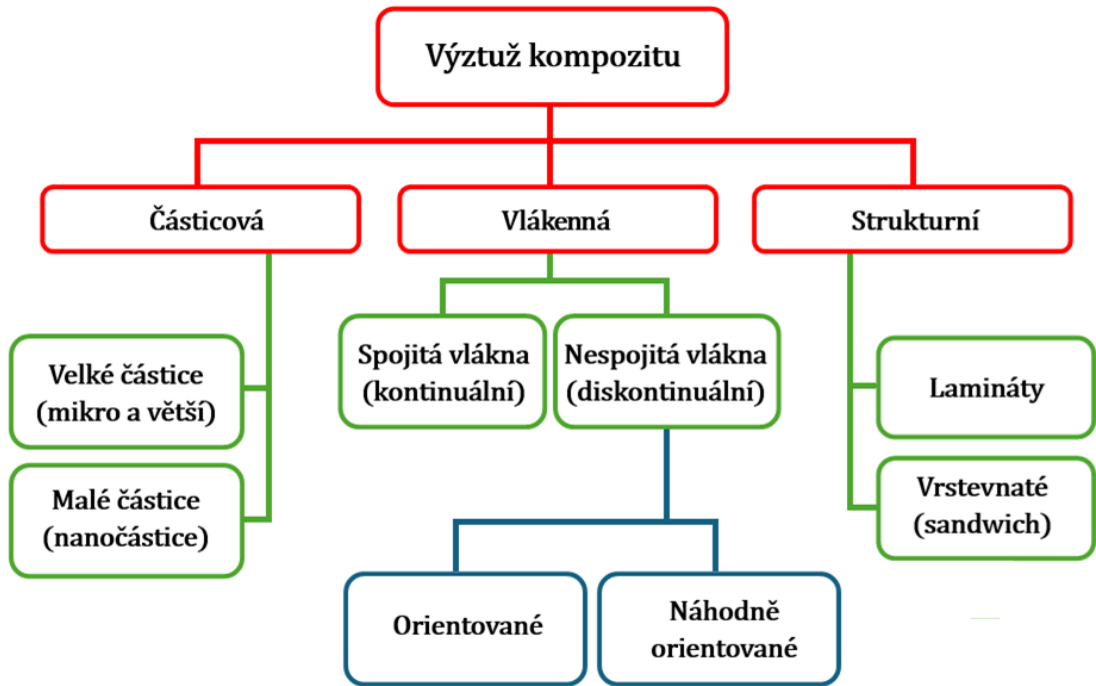


Obr. 11 – Vytvrzovací reakce nenasycené polyesterové pryskyřice se styrenem. Převzato a upraveno ²¹

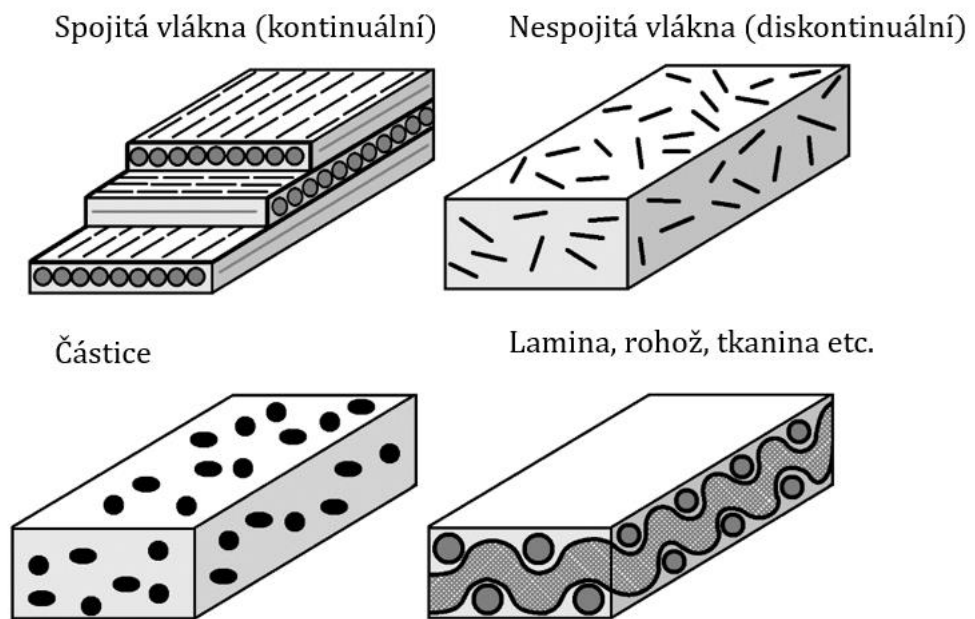
4. Výztuž

Napětí v kompozitu se na výztuž přenáší adhezí (Coulombovské tření) na hranici matrice-výztuž. Adheze se vyžaduje co největší při požadavku vysoké pevnosti kompozitu a je závislá na přilnavosti matrice k výztuži. Aby byla soudržnost vláken s matricí co nejlepší, je nutná co nejdokonalejší smáčivost matrice s vlákny. Naopak tomu je při rázové odolnosti, kdy je potřeba zajistit absorbování energie porušováním soudržnosti mezi matricí a výztuží za účelem rozvoje trhlin podél povrchu výztuže. ²⁵

Z hlediska prostorového vyplnění a geometrie rozlišujeme výztuže částicové a vláknenné. Strukturní výztuž poté představují opět částice či dlouhá vlákna ve formě lamin či pletených rohoží pro posílení anizotropních vlastností. Schéma rozdělení výztuží a grafické znázornění struktury představují obr. 12 a 13. ^{26,27}



Obr. 12 – Schéma rozdělení výztuže dle typu vyztužujícího materiálu.
Převzato a upraveno z ²⁶



Obr. 13 – Formy struktury výztuže v matrici. Převzato a upraveno ²⁷

4.1. Částice

Částicové kompozity se skládají z homogenních i heterogenních částic nebo vloček o velikostech nejčastěji v řádech jednotek až stovek μm ale i nm o různých tvarech. Celkové vlastnosti kompozitu jsou převážně izotropní, což znamená, že mají stejné mechanické a fyzikální vlastnosti ve všech směrech, v důsledku homodisperzity částic v matici. Toto je výhodné v aplikacích, kde jsou požadovány konzistentní vlastnosti nezávisle na orientaci materiálu. Částicové kompozity mají výhody, jako je zlepšená odolnost oproti oděru, pevnost, zvuková izolace ale hlavně jednodušší a méně nákladný proces výroby.^{1 28}

4.1.1. Anorganické částicové kompozity

Anorganické nebo syntetické částicové kompozity obsahují materiály jako oxid hliníkový (Al_2O_3), E-sklo (str. 29, tabulka 2) nebo oxid zinečnatý (ZnO). Tyto kompozity vykazují vylepšené hydrofobní, tepelné a mechanické vlastnosti, jako je vyšší pevnost v tahu a ohybu, stejně jako lepší odolnost proti plamenům a chemikáliím. Nejčastěji vyráběné částicové kompozity s kovovou maticí jsou systémy na bázi hliníku s částicemi Al_2O_3 v objemovém podílu do 10 %. Princip zpevnění materiálu souvisí s účinným brzděním pohybu dislokací jemně dispergovanými částicemi Al_2O_3 . Použití nalézají v nukleárních reaktorech. Polyetylen plněný 40 % jílu se používá pro výrobu drenážních trubek. Modul pružnosti tohoto kompozitu je asi 2x vyšší než modul pružnosti samotné matrice a výsledná trubka je tenčí než keramická.²⁸

4.1.2. Nanočásticové kompozity

Nanokompozity využívají vlastnosti spojené s konečnou velikostí částic, a to v měřítku do 100 nm v jednom rozměru. Anorganická fáze může být: jíla, porézní či neporézní křemičitan, slída, zeolit, materiály na bázi uhlíku jako jednostěnné a víceštěnné nanotrubičky, grafen oxid, porézní a neporézní uhlíkové částice, kovy, oxidy kovů a sulfidy kovů. Nanočástice jako oxid titaničitý (TiO_2), Al_2O_3 nebo ZnO vykazují významná zlepšení v tepelných vlastnostech, odolnosti proti opotřebení a mechanických charakteristikách. Například nanokompozity s TiO_2 vykazují interakci mezi -OH skupinami na povrchu TiO_2 a esterovými skupinami UPR, což vede ke snížení krystalinity a hydrofility. Jednou z hlavních výzev při syntéze nanokompozitů je dosažení uniformní disperze a smáčení nanočástic v matici. Nejběžnějším příkladem jsou pryže s 15-20% podílem uhlíkových sazí o částicích 5-500 nm známé jako pneumatiky⁶

4.1.3. Přírodní částicové kompozity

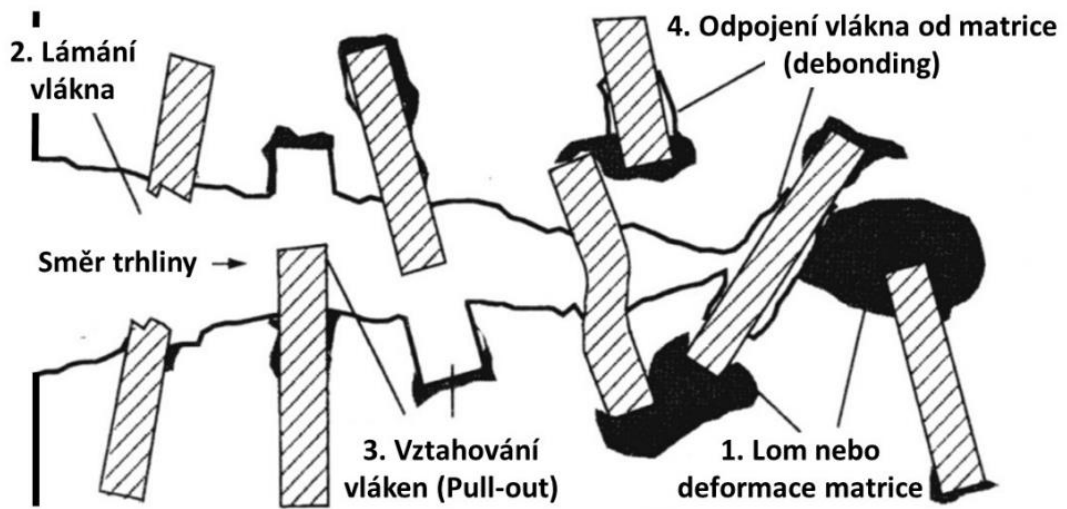
Přírodní částicové kompozity dominují svojí nízkou cenou a ekologičností. Pro lepší pevnostní a tahové vlastnosti můžeme využít prášek z kokosů, dřevěného popela, mikrokrytalické celulózy nebo mušlí či šnečích ulit, které zvyšují pevnost a nehořlavost kompozitu. ^{6, 29}

4.2. Vlákna

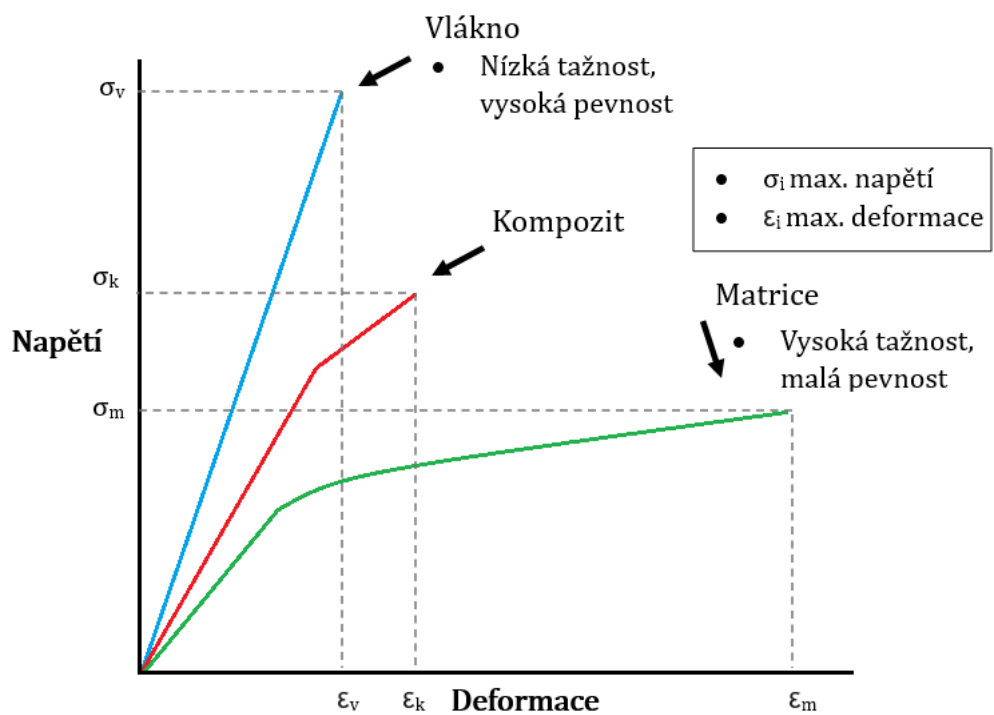
Vlákenné posílení v polymerových kompozitech přináší významné zlepšení mechanických vlastností jako jsou pevnost, tuhost a odolnost proti nárazům. Typ vlákna, jeho délka, orientace a interakce s matricí mají klíčový význam pro konečné vlastnosti kompozitů. Dlouhá vlákna jsou obvykle používána tam, kde je potřeba vysoké pevnosti a tuhosti materiálu, například letecké a vesmírné aplikace. Krátká vlákna se často používají v aplikacích, kde jsou potřebné dobré mechanické vlastnosti v poměru k ceně, jednoduchá zpracovatelnost, ale není vyžadována extrémní pevnost a tuhost, například v automobilových součástech. Orientovaná vlákna jsou umístěna ve specifickém směru, aby poskytovala zvýšenou pevnost a tuhost pouze v určitém směru např. sklo-lamináty pro výrobu trupů lodí. ^{26, 27}

Dojde-li k lomu vlákna, je zatížení přeneseno smykovým napětím na sousední vlákna a kompozit je schopen dále přenášet zatížení, dochází k synergickému efektu, který je v další části kompozitu nenarušen. O tom, jak je tento synergický efekt silný, rozhoduje pevnost spojení vlákna a matrice – adheze. Pokud je ale příliš silná, přenos napětí je okamžitý a materiál je křehčí. V případě že smykové napětí na rozhraní složek překročí určitou hodnotu, vzniknou při lomu vlákna v matrici trhliny, které zastaví až další vlákno, ale v případě velké koncentrace napětí dojde k předčasnému řetězení lomu vláken až dojde k lomu celého materiálu. ⁴ Obr. 14 ukazuje čtyři mechanismy lomu vlákna a obr. 15 průběh tahové zkoušky s porovnáním vlákna, kompozitu a matrice.

Optimálních vlastností kompozitu lze dosáhnout jen tehdy, podaří-li se převést všechny působící síly na vlákna. Základním předpokladem je proto dobré spojení mezi vláknem a matricí. Protože většina plastů se svým chemickým složením liší od složení vyztužujících vláken je nutno použít látek, které zvyšují pevnost spojení těchto dvou složek. Toho se dosáhne použitím odpovídající předúpravou výztuže – apreturou. Apreturu tvoří z 1,5 % lubrikace (olejové vodní emulze, polyvinylacetáty), která brání spojování pramenů vláken k sobě a do 0,05 % organosilanů (amino-/epoxy-/glicido-/vinylosilany), které tvoří kovalentní chemické spojení mezi vláknem a matricí. ^{4, 30}



Obr. 14 – Schématické znázornění čtyř mechanismů, které mohou vést k prasknutí kompozitu. Převzato a upraveno ³¹



Obr. 15 – Graf tahové zkoušky napětí-deformace ilustrující synergický účinek vláken v matrici na výsledný materiál. Převzato a upraveno ³²

4.2.1. Uhlíková vlákna

Nejběžnější prekurzorem pro výrobu uhlíkových vláken je polyakrylonitril (PAN), ze kterého je vyrobeno 90 % všech uhlíkových vláken produkovaných na světě. Uhlíková vlákna poskytují nejvyšší pevnost a modul pružnosti mezi všemi typy vláken (kromě borových) a činí kompozity extrémně lehké a pevné. Díky své schopnosti udržet pevnost i při vysokých teplotách a nezávislosti na vlhkosti, jsou ideální pro použití v letectví, elektronice a automobilovém průmyslu, ale také v řadě sportovních vybavení (hokejky, tenisové rakety). Na druhou stranu mohou být křehká, náchylná k poškození z otěru a v ceně nemohou konkurovat vláknům skleněným. Povrch uhlíkových vláken navíc obsahuje řadu reaktivních skupin, které neumožňují spojení matrice s vlákny například díky oxidaci.³³

4.2.2. Aramidová vlákna

Neznámější pod obchodní značkou Kevlar™ od firmy DuPont z 60. let. Aramidová vlákna jsou vyráběna z pevných polymerů známých jako polyparafenyltereftalamidy, jejichž roztok je následně extrudován skrze trysku do chladícího média, kde vzniká pevné vlákno. Jsou známá svou vysokou pevností, tuhostí, modulem pružnosti, odolností proti poškození a únavě a odolností vůči teplu a plamenům. Vhodná jsou pro aplikace, kde je požadována vysoká pevnost při nízké hmotnosti (např. v balistické ochraně). Aramidová vlákna jsou však náchylná k vlhkosti a mají omezenou kompresní pevnost, což může omezit jejich použití v některých aplikacích.^{33, 30}

4.2.3. Přírodní vlákna

Přírodní vlákna se v posledních letech stala populárními v kompozitních materiálech díky svým environmentálním a mechanickým vlastnostem. Tato vlákna pocházejí hlavně z rostlin a mohou být klasifikována jako celulózová vlákna, proteinová vlákna nebo mineralizovaná vlákna. Typickými materiály jsou vlákna kokosová, lněná, konopná a další materiály biologického původu. Používání přírodních vláken v kompozitech roste díky jejich nízké hmotnosti, netoxicitě, nízkým nákladům a hlavně ekologické povaze. Hlavními omezeními jsou zvýšená absorpce vody a skutečnost, že jejich mechanické vlastnosti se stále nedokáží vyrovnat vláknům syntetickým.^{30, 12}

4.2.4. Borová vlákna

Borová vlákna jsou speciální vysokopevnostní vlákna vyráběná depozicí čistého boru na tenké wolframové nebo uhlíkové vlákno. Mají výjimečné vlastnosti, včetně vysoké pevnosti a tuhosti, vysoké odolnosti vůči teplotnímu šoku a vynikající odolnosti vůči korozivním chemikáliím a radiaci. Borová vlákna mají vyšší pevnost a tuhost než například skleněná nebo uhlíková vlákna, což je činí vhodnými pro nosné konstrukční prvky ve vesmírných aplikacích a

leteckém průmyslu. Kritickými nevýhodami pro použití ve více průmyslových odvětvích jako je automobilový průmysl jsou vysoké náklady a hmotnost borových vláken.³³

4.2.5. Skleněná vlákna

Skleněná vlákna (obr. 16) jsou nejpoužívanějšími posilujícími prvky ve výrobě kompozitních materiálů díky svým výborným mechanickým vlastnostem, dobrému poměru ceny a výkonu, a širokému spektru aplikací. Jsou vyrobená z tenkých vláken skla a mohou být upravena do různých forem jako jsou tkaniny nebo rohože, aby vyhovovala specifickým potřebám různých průmyslových odvětví.

Skleněná vlákna se široce využívají v automobilovém průmyslu, lodním stavitelství, ve sportovním vybavení, v leteckém a kosmickém průmyslu a ve výrobě stavebních materiálů. Vyráběna jsou typicky tažením roztaveného skla skrze jemné trysky a následným chlazením do pevného stavu. Tento proces umožňuje výrobu vláken s velmi malým průměrem, což vede k vysoké pevnosti výsledného materiálu. Vlákna mají obvykle tloušťku v jednotkách až desítkách mikrometrů a délku v podstatě neomezenou. Za krátká vlákna se považují jednotky milimetrů.^{33,34}



Obr. 16 – Skelná vlákna 6 mm. Převzato z³⁵

Modul pružnosti v tahu skleněných vláken je srovnatelný s hliníkem. Pevnost v tahu převyšuje ocel. Deformují se téměř elasticky. Tepelné vlastnosti skleněných vláken překonávají jiné materiály, dokonce ani namáhání při 250 °C nesnižuje jejich mechanické vlastnosti a na rozdíl od přírodních i syntetických organických vláken jsou nehořlavá. Existuje více typů sklených a v tabulce 2 jsou uvedeny jejich označení a charakteristika.^{33,34}

Hlavními výzvami při používání skleněných vláken jsou jejich křehkost a citlivost na poškození z otěru nebo nárazu, které mohou způsobit snížení jejich pevnosti. Z komplexního hlediska je důležité správně navrhnout skladbu kompozitních materiálů, aby se minimalizovalo riziko delaminace, tj. oddělení skelného vlákna od polymerní matrice.³⁴

Tabulka 2 – Druhy skelných vláken, jejich vlastnosti a značení. Převzato a upraveno³⁰

Typ skelného vlákna	Charakteristika/Výhody
E-sklo	Vysoká pevnost a elektrická izolace
A-sklo	Vysoká odolnost, pevnost a elektrická izolace
S-sklo	Vysoká pevnost v tahu
C-sklo	Vysoká odolnost proti korozi
D-sklo	Nízká dielektrická konstanta
R-sklo	Vysoká pevnost a odolnost proti kyselinám
AR-sklo	Vysoká odolnost proti alkáliím

5. Bulk moulding compound (BMC)

Představuje typ lisovací směsi pro výrobu kompozitního materiálu na bázi pryskyřičné pasty (polyestery, vinylestery, epoxidy), vyztužujících vláken (sklo, uhlík), minerálních plniv (uhličitan vápenatý (CaCO_3), mastkový prášek, jíly) a popřípadě dalších minoritních komponentů (aditiva, barviva apod.) Pro poměr mechanických vlastností k ceně je průmyslově nejpoužívanější BMC směs o složení nenasyčené polyesterové pryskyřice rozpuštěné ve styrenu, krátkých skelných vláken a mikročasticového vápencového plniva. Přehled všech možných složek BMC směsi ukazuje tabulka 3, avšak přesné složení si určuje každá firma podle požadavků trhu a spadá pod obchodní tajemství.

Tabulka 3 – Obecné složení BMC směsi. Převzato z ³⁶

Složky	Váhové procentuální zastoupení [hm. %]
Nenasycená polyesterová pryskyřice	10-45
Vyztužující plnivo (sklená vlákna)	10-40
Nevyztužující plnivo (uhličitan vápenatý)	10-70
Kompenzátor smrštění (LPA)	2-7
Styren	1-2
Separátor	<1
Mazivo	0,5-3
Barevný pigment	Dle zbarvení
Zahušťovací složka (MgO)	<1
Inhibitor	Dle reaktivity a doby zatékání
Iniciátor	<0,2

K dispozici je několik typů lisovacích směsí, které vyhovují různým potřebám.³⁴ Pro přehlednost a vyjasnění některých pojmů pojednávající o termosetických kompozitech na stejném základu jsou zde uvedeny ty nejpoužívanější pojmy:

- **Sheet moulding compound (SMC)**

Nejpoužívanější typ lisovacích hmot lišící se od BMC formou a možností uspořádání skelných vláken. SMC je ve formě tenkých listů, zatímco BMC je v bulkové neboli kompaktní velkoobjemové formě. Pastovitá směs se po uhnětení s plnivem a skelnými vlákny (26-50 mm o průměru 3-14 μ m) v cca 6 mm listech navíjí do rolí až o 1000 kg. Takový polotovár poté stejně jako BMC je uskladněn pro zrání a poté se lisuje. Díky nižšímu objemovému zlomku vláken a kratší délce vláken a vyššímu obsahu plniva, poskytují BMC kompozity nižší mechanické vlastnosti než SMC kompozity. BMC jsou zase levnější, lehčeji zpracovatelnou variantou vhodnou pro menší díly. SMC kompozity se vyznačují vysokou mezí pevnosti v tahu, ohybu a rázové houževnatosti, dobrými dielektrickými vlastnostmi, tepelnou odolností a nízkou absorpcí vody. Hlavní použití nalézají jako: skříně kabelových rozvaděčů, kryty svítidel, a především jako vnější díly karoserie vozidel – alternativa k ocelovým plechům, jsou levnější, vyrovnají se mechanickými vlastnostmi, mají jednodušší zpracování, snadnou úpravu a nekorodují.^{4,2}

- **Thick moulding compound (TMC)**

Silnější forma SMC. Tloušťka TMC dosahuje až 50 mm, zatímco maximální tloušťka SMC je 6 mm a má vlákna rozprostřeny i do třetí dimenze. TMC se používá pro výrobu silnějších, méně ohebných lisovaných dílů. TMC eliminuje potřebu používat několik vrstev SMC. Např. lodní průmysl – trupy lodí.

- **High fiber moulding compound (HMC)**

SMC obsahující 50 až 60 % hm. sklelných vláken se nazývá HMC a jedná se o pevnější, ale o to křehčí kompozitní materiál.

- **X-moulding compound (XMC)**

Typ SMC, která představuje směs náhodných krátkých vláken s kontinuálními vlákny v X vzoru. Úhel mezi křížovými vlákny je v rozmezí 5 až 7°.

- **Dough moulding compound (DMC)**

Podobné BMC, ale s různými přísadami pro specifické aplikace. DMC se často používá pro výrobu izolačních a chemicky odolných kompozitních materiálů. ^{2, 4, 34}

5.1. Minerální plnivo

BMC směsi obsahují od 10 % do 70 % práškových anorganických plniv z důvodu snížení ceny výrobku, ale také vylepšení jeho mechanických vlastností jako zabránění smrštění a tvorby prasklin, zvýšení tvrdosti a tuhosti a zlepšení povrchových vlastností. Nejlevnějším a nejvhodnějším, minerálním plnivem s optimálními vlastnostmi je CaCO_3 . ^{4, 34}

Ačkoli je k dispozici mnoho různých typů plniv (mastku, slídy nebo oxidu hlinitého), jemně mletý CaCO_3 se používá v největší míře ve směsích SMC a BMC z několika důvodů. Směsi obsahující CaCO_3 vykazují dobré reologické vlastnosti, a hlavně chemicky nezasahují do procesu zahušťování. Mikrokrystalický CaCO_3 se vyrábí ze surového vápence mletím: mokré mletí (velikost částic 2 - 80 μm) a suchého mletí (velikost částic 0,5 - 11 μm) ³⁷. Do směsi pryskyřice a aditiv se přidávají nejčastěji v podobě prášku o velikosti zrn 2-5 μm . V některých případech je povrch uhličitanu vápenatého ošetřen organofunkčními trialkoxysilany nebo stearáty, aby se snížila aglomerace a dosáhlo lepší disperze pryskyřic.

V některých případech se s CaCO_3 používají i jiná plniva, aby se dosáhlo speciálních vlastností SMC. Plniva jako borát zinečnatý a trihydrát hliníku se používají ve formulacích BMC a SMC, kde jsou důležité vlastnosti zpomalující

hoření. Pro výrobu směsí s nízkou hustotou se používají lehká plniva, jako jsou perlit, vermikulit.^{34, 36, 38}

5.2. Aditiva

5.2.1. Low-profile aditiva

Vytvrzení nenasyčených polyesterových pryskyřic je doprovázeno vysokým stupněm smrštění, tvorbou prasklin a vnitřním pnutím při polymerizaci. Obecně dochází ke smrštění objemu přibližně o 2-7 %. Když jsou do formulace nenasyčeného polyesteru zahrnuta plniva a vláknité posilující materiály, objem smrštění se sníží, avšak problémy vyplývající z vysokého smrštění při polymerizaci nejsou úplně odstraněny. Formované díly vykazují vysoký stupeň deformace a povrch je hrubý a vlnitý, což je nežádoucí zejména pro díly, kde je potřeba úprava povrchu nebo vzhled (jako jsou povlakování reflexní vrstvou pro světlomet nebo vnější karosářské panely automobilů). Aby bylo možné eliminovat smrštění při polymerizaci a dosáhnout dobrých vlastností, jsou do BMC zahrnuty aditiva s nízkým profilem (Low-profile (LPA) nebo Low-shrink additiva).⁴ Tato LPA jsou obvykle specifické termoplasty a jsou přítomna v podílu asi 3-5 % z celkového objemu. Takovými termoplasty jsou např. polyvinyl acetát, polymethylmethakrylát nebo polystyren.³⁴

Mechanismus kompenzace smrštění se vysvětluje rozpuštěním termoplastu zvýšenou teplotou při vytvrzování, a tak se vykompenzuje tlak smrštění a po ochlazení se fáze termoplastu vrací do původního stavu s tvorbou mikro dutin.^{4, 34}

5.2.2. Separátor

Oddělovací prostředky (separátory) mohou být buď aplikovány na povrch formy (silikonové oleje, organické estery kyseliny fosforečné) nebo přidány přímo do směsi BMC v objemu okolo 1 %. Obě techniky jsou široce využívány. Cílem je, aby se formované díly snadno vyjímaly z formy bez jejího poškození. Nejčastěji používanými separátory jsou stearáty kovů jako vápník hořčík, hliník a zinek. Důležitým parametrem u stearátů kovů je jejich teplota tání. Stearáty s nižší teplotou tání, jako je vápenatý (155 °C), hořečnatý (145 °C) a zinečnatý (122 °C), jsou obecně preferovány, protože jsou rozpustnější ve směsích nenasyčeného polyesteru a styrenu a při procesu vytvrzování migrují k povrchu, kde společně s polymerace neúčastnícím se polyesterem vytváří hladký povrch kompozitního dílu.³⁴

5.2.3. Pigment

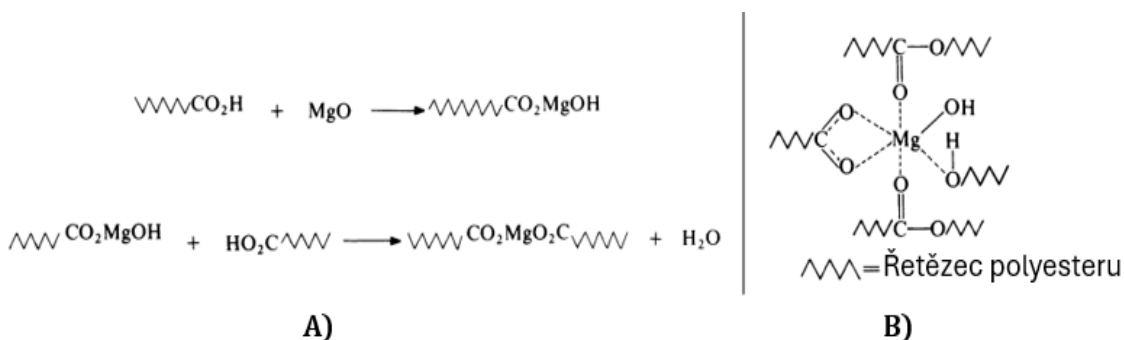
Zbarvení je často používáno pro estetické účely, ale i jako optický znak specifického složení BMC směsi pro různé aplikace. Nejběžnější barvou je ovšem bílá způsobena samotným plnivem CaCO_3 a mikrodutinkami způsobené LPA. Je důležité, aby pigmenty neinterferovaly s procesem zrání pryskyřice a neovlivňovaly mechanické vlastnosti hotového výrobku. Proto je výběr pigmentů pro BMC specifický proces, který závisí na požadovaných vlastnostech, aplikaci a procesních podmínkách. Příkladem jsou oxidy kovů jako je oxid titaničitý (TiO_2) pro bílou barvu, oxid železitý (Fe_2O_3) pro červenou a hnědou, a oxid chromitý (Cr_2O_3) pro zelenou. Teplotám vytvrzení odolávají i některé organické sytější pigmenty jako azo-barviva nebo pro aplikace vystavené nepříznivým podmínkám UV stabilizátory.³⁸

5.3. Zrání

Proces zrání probíhá po uhnětení BMC směsi zabalené do styren nepropustného materiálu (PP, PE). Jedná se v podstatě o proces zahuštění při uskladnění a probíhá různě v závislosti na typu směsi, poptávce či dopravě. Obvykle je tato doba 1-7 dní (pro SMC a maloobjemové BMC) a 7-12 dní pro klasické BMC. Důležitým faktorem při skladování je teplota. Zrání probíhá při skladovací teplotě (nejčastěji okolo 25 °C). V případě vysoké reaktivity systému se doporučuje teplota 15 °C v opačném případě lze teplotu zvednout na 30 °C.⁴ Například firma Lyondellbasell specializující se na výrobu SMC a BMC u svých výrobků uvádí optimální teplotu skladování (nejlépe i přepravy) při teplotách do 21 °C včetně, po dobu 30-60 dní. V těchto podmínkách garantuje kvalitu svých směsí. Zároveň však uvádí, že mechanické vlastnosti, elektrické vlastnosti a ohnivzdornost by neměly být ovlivněny stářím či špatným skladováním, ale tyto podmínky mají fatální vliv na zpracovatelnost SMC a BMC směsí.³⁹

Ačkoliv existuje několik potenciálních systémů, které lze pro zrání použít, nejčastěji se v komerční praxi používají oxidy nebo hydroxidy vápníku nebo hořčíku (MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Chemie procesu zrání se poněkud liší v závislosti na použitém činidle pro zrání. Ve všech případech je nutné, aby nenasycený polyester měl minimální koncentraci karboxylových skupin. Z komerčních důvodů průběh zrání nejčastěji ovlivňuje především zahušťovací složka MgO či $\text{Mg}(\text{OH})_2$, reagující s polyesterovým pojivem. Obsažený hořčík je schopen vázat atomy kyslíku, které se nacházejí v polyesterové pryskyřici i ve stopách vody vzniklé při polykondenzaci nebo ze vzdušné vlhkosti při výrobě. Základní reakcí je vazba iontu hořčíku se dvěma konci řetězce, které obsahují karboxylové skupiny $-\text{COOH}$, při které dochází k prodloužení řetězce a nárůstu viskozity (obr. 17 A).

Přesný mechanismus není plně známý, protože zde byly dokázány komplexní reakce jako agregace iontů hořčíku do domén nebo komplexace hydroxylových a karbonylových kyslíků přítomných na polyesteru s dostupnými koordinačními místy na hořčíku základní soli a vytvoření 3D sítě (obr. 17 B).



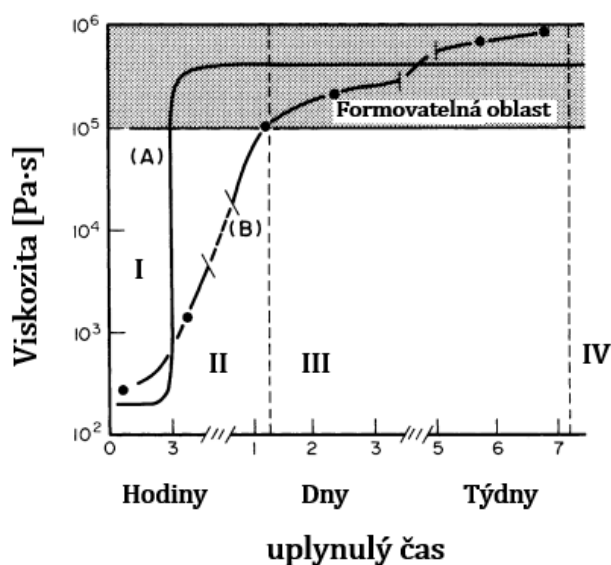
Obr. 17 – Schéma reakce MgOH s polyesterem při zrání – zahušťování. Převzato a upraveno ³⁴

Tento nárůst viskozity musí z ekonomických důvodů proběhnout rychle a rovnoměrně v materiálu, aby mohl materiál co nejdéle vydržet ve zpracovatelském stavu o viskozitě 10^5 - 10^6 Pa·s pro BMC (o 70 % méně pro SMC) po dobu alespoň dvou měsíců. ⁴

Kromě zahušťování směsí pomocí MgO, Mg(OH)₂ či oxidu vápenatého je možné dosáhnout stejného efektu přidavkem diisokyanátu, kdy reagují skupina isokyanátu -N-C-O- s hydroxylovými skupinami-OH pryskyřice. Vznikají tak méně viskózní systémy s delší dobou zpracovatelnosti. Toto je ale v praxi zřídka používané. ³⁴

Celý proces zahušťování, jak je znázorněn na obrázku 18, lze charakterizovat do čtyř odlišných fází. V počáteční fázi je indukční období (I), kdy viskozita zůstává nízká, což umožňuje smáčení skla a částic plniva. Následuje druhá fáze, ve které viskozita rychle vzrůstá na vysokou úroveň (II). Ve třetí fázi je dosaženo plató, kdy viskozita BMC směsi je na optimální úrovni pro formování (III) Časem viskozita materiálu postupně vzrůstá, dokud materiál není vhodný pro formování (IV).

Nejlepší zpracovatelské vlastnosti by se očekávaly, pokud by se materiál choval jako křivka A (obr. 18). Ve skutečnosti se však materiály od ideálu odchylují v několika ohledech. V počátečních fázích dochází k určitému zvýšení viskozity a často trvá 2-3 dny, než se dosáhne formovatelné viskozity. To znamená, že materiál musí být skladován za kontrolovaných podmínek. Dosahované viskozitní plató se může lišit od šarže k šarži v závislosti na mnoha faktorech, jako je kvalita nenasyčeného polyesteru, velikosti částic plniva, zhušťovacího činidla zrání, teploty, obsahu vlhkosti a míchacího procesu.²



Obr. 18 – časový průběh změny viskozity při vytvrzování BMC. Převzato a upraveno²

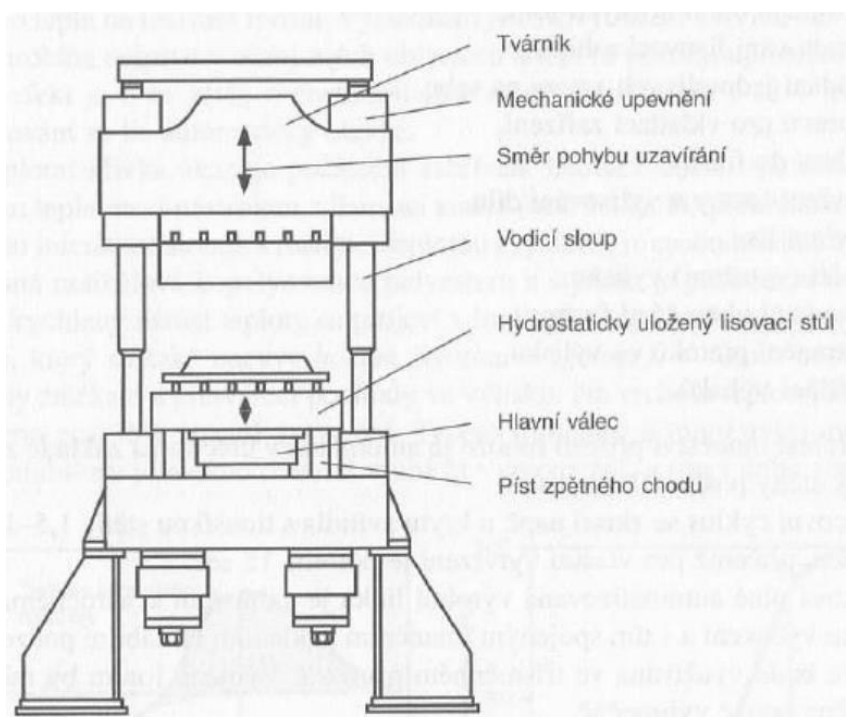
5.4. Výroba a formování

Výrobní proces a formování (molding) směsi BMC zahrnuje několik klíčových kroků. Příprava směsi BMC zahrnuje přesné odvážení a smíchání jednotlivých viskózních složek a vápence. Následně je směs i s vyztužujícími vlákny smíchána v průmyslovém hnětači, aby se zajistila homogenita směsi. Tento krok je klíčový pro dosažení požadované kvality a vlastností finálního kompozitního materiálu. Míchání i hnětení se provádí za nízkých otáček, aby se zabránilo poškození posilujících vláken a lokálnímu zvýšení teploty v důsledku mechanického tření. Po výrobcem dané době zrání je směs připravena na další zpracování.²

Existují dva základní způsoby formování BMC – kompresní lisování a vstřikování.

- **Kompresní lisování**

Nástroje pro kompresní lisování se skládají z vyhřívaných kovových forem umístěných ve velkých hydraulických lisech (obr. 19). Proces může být automatizován. Kompresní formování umožňuje flexibilitu ve vývoji dílů. Následné operace řezání, povrchové úpravy a obrábění jsou v kompresním formování minimalizovány, což má v důsledku nižší náklady na výrobu. Lisovací teplota kompozitů polyesterových pryskyřic se pohybuje v rozmezí 130-160 °C. ^{4,40}



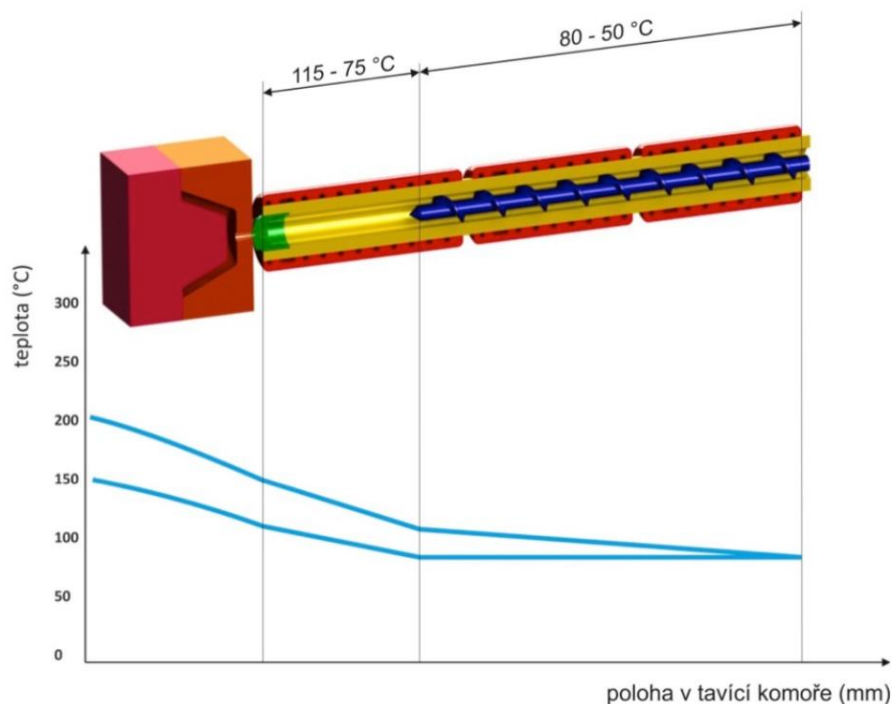
Obr. 19 – Lis s krátkým zdvihem. Převzato a upraveno ⁴

- **Vstřikování**

Po ručním dávkování do vstřikolisu je materiál přepravován válcem pomocí otáčejícího se šroubu (obr. 22) nebo pístu. Typ s pístem je preferován, když jsou požadovány vyšší mechanické vlastnosti dílu. U šroubu může dojít k lámání vláken. Vstřikovací forma se nechladí, ale je vyhřívána na vytvrzovací teplotu (dle druhu reaktoplastu v rozsahu od 150 do 200 °C, reaktoplasty jsou plastifikovány při relativně nízkých teplotách (45 až 115 °C). ^{41,42, 2}

Po vytvrzení je kompozitní díl vyjmut z formy. Následně mohou být provedeny další povrchové úpravy, jako je broušení, vrtání nebo lakování, aby se dosáhlo požadovaného finálního vzhledu a rozměrů. Typický cyklus je u BMC 30 až 60 sekund. V současné době se zpracovává asi 30 % reaktoplastů

vstřikováním a tento podíl se dle současného trendu bude zvyšovat. Vstřikování reaktoplastů má oproti starší technologii lisování a přetlačování reaktoplastů následující výhody: předehřev hmoty, dávkování, plastifikace a vstřikování se uskutečňuje v jedné jednotce, proces lze automatizovat, použití mnohem kratších vytvrzovacích časů a je zde minimální technologický odpad.^{36, 42}



Obr. 20 – Teploty v tavicí komoře a ve formě při vstřikování BMC. ^{42, 41}

5.5. Ekologie

Hlavní problémy ekologie BMC směsí představuje styren a recyklace. Styren zůstává preferovaným reaktivním ředidlem pro UPR kvůli své ceně a dostupnosti. Používání styrenu je spojeno s vážnými zdravotními problémy, jako jsou respirační onemocnění a podráždění kůže. Je karcinogenní a také útočí na centrální nervový systém při expozici po dlouhou dobu, což vede k možným bolestem hlavy a depresím. Je snaha tyto problémy překonat, a to minimalizací uvolňování plynného styrenu (volatilizací) nebo jeho eliminací použitím alternativních monomerů. Volatilizace styrenu je snížena použitím parafinových vosků, které působí jako bariéra. Nicméně, vrstva vosku vyžaduje předchozí odstranění, aby se předešlo problémům s přilnavostí k ostatním částem. Alternativy jako vinyltoluen, alfa-methylstyren a diallylfthalát navrhované pro styren rovněž zahrnují zdravotní rizika. Radikálně vytvrditelné alternativy bez styrenu jsou složeny ze sloučenin obsahujících (meth)akryloylovou skupinu (2-

hydroxyethylmetakrylát či 2-hydroxypropylmetakrylát) vinyl etherové skupiny spolu s parafinem, změkčovadlem a karbamovou kyselinou.⁶

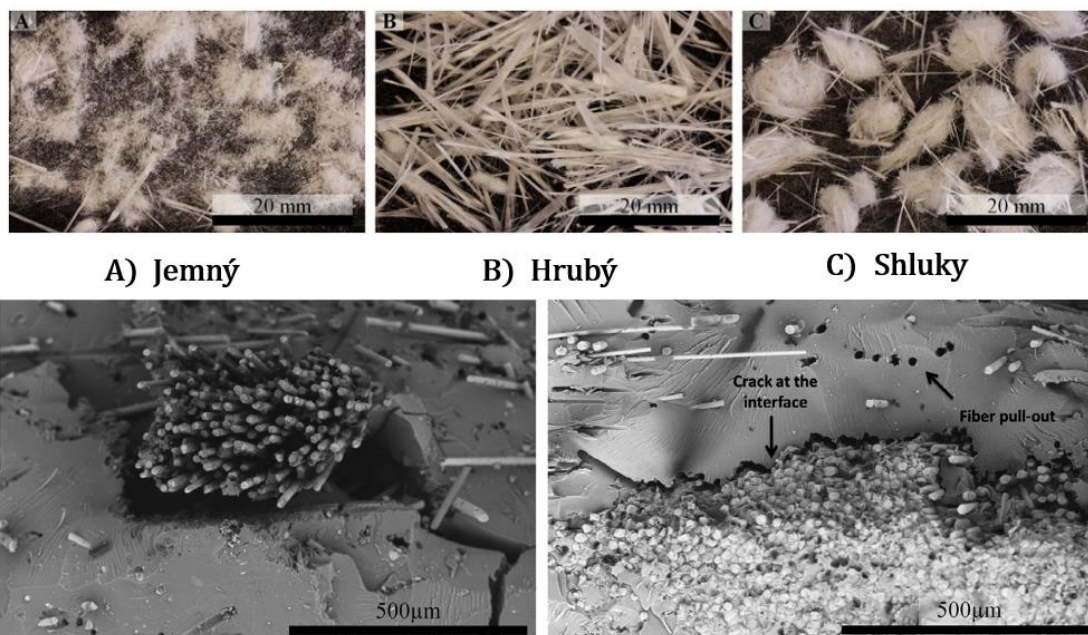
Recyklace BMC a dalších termosetických kompozitů představuje další výzvu. Na rozdíl od termoplastů, které lze snadno roztavit a znovu formovat, termosety po vytvrzení zachovávají svůj tvar a strukturu, což komplikuje jejich recyklaci. Metody jako mechanická, tepelná a chemická recyklace jsou v současnosti široce používány pro zpracování odpadu z UPR kompozitů.

Mechanická recyklace zahrnuje mletí kompozitních materiálů buď do formy jemného prášku nebo vláknité formy. Kromě obrovského množství mechanické energie potřebné k provádění mlecího procesu, získaná vlákna byla redukována na neuniformní velikosti, což vedlo k mnohem nižším mechanickým vlastnostem ve srovnání s původními. Touto metodou lze získat prášek recyklátu vhodný pro znovupoužití jako plnivo do kompozitu s využitím, kde není kladen požadavek na perfektní jak mechanické, tak optické vlastnosti, například pro vyztužený beton, odpadkové koše, popelníky a další.

Tepelná recyklace zahrnuje různé procesy jako pyrolýza, proces s fluidním lůžkem a tepelný rozklad asistovaný mikrovlnami. Ačkoliv tato metoda může obnovit vlákna v jejich původní velikosti, většina získaných vláken obsahovala uhlíkové nečistoty, které snížily jejich účinnost vazby s matricí a tím i jejich mechanické vlastnosti. Byly vyžadovány další postupy pro odstranění tohoto uhlíku z vláken. Bylo také zjištěno, že skleněná vlákna nebyla schopna vydržet vysokoteplotní ošetření. Navíc tepelný rozklad vyžaduje použití vysokých teplot spolu s emisí toxických plynů a popela, což může ohrožovat zdraví pracovníků i životní prostředí komplexně.

Třetí a široce preferovanou metodou je solvolýza (chemická recyklace). Solvolýza zahrnuje použití různých rozpouštědel k depolymerizaci kompozitního materiálu a získání jeho složek. Mezi různými metodami je hydrolýza (voda jako rozpouštědlo) široce používanou metodou pro depolymerizaci kompozitů, protože voda má výhody v tom, že je ekologická, nízkonákladová a snadno použitelná. Voda za subkritických nebo superkritických podmínek je používána buď jako taková, nebo smíchaná s alkáliemi, alkoholy nebo kyselinami pro efektivní degradaci pryskyřice a jejích kompozitů.^{6,43}

Například Beauson *et al.*⁴⁴ se zabývali recyklací kompozitů z lopatky větrných turbín a jejich použití v nových termosetových polymerových kompozitech. Mletý recyklát byl přidán v jemných i hrubých frakcích v podílu 10 %, 20 % a 30 %. Studie konstatuje, že recyklát z lopatky větrné turbíny má potenciál pro recyklaci a využití jako posilující materiál v nových polymerových kompozitech, ale zdůrazňuje nutnost dalšího výzkumu v oblasti zlepšení adheze mezi namletým recyklátem a novou pryskyřicí. Pevnost kompozitů byla výrazně nižší než teoretické předpovědi.



Obr. 21 – Jednotlivé formy recyklátu (nahore) a SEM snímky kompozitu s recyklátem (dole). Převzato a upraveno z ⁴⁴

Dále poté Matykiewicz *et al.*⁴⁵ se zaměřili na výrobu epoxidových kompozitů s vysokým obsahem odpadních směsí pro lisování (BMC recyklát). Přidání 30 % až 60 % BMC recyklátu do epoxidové pryskyřice neovlivnilo reaktivitu směsi a výzkum ukázal, že odpadní BMC může být účinně využito jako plnivo v epoxidových kompozitech, čímž se snižuje ekologická stopa a zároveň se zachovávají přijatelné mechanické vlastnosti pro určité nízkonákladové aplikace. Nicméně, nízká odolnost proti nárazu naznačuje potřebu dalšího výzkumu ke zlepšení adheze mezi BMC a pryskyřicí pro rozšíření možných aplikací těchto recyklovaných kompozitů.



Obr. 22 – 1) Odpadní BMC díl 2) Recyklátový prášek 3) Vytvrzený epoxidový kompozit s 60% obsahem BMC recyklátu. Převzato a upraveno z ⁴⁵

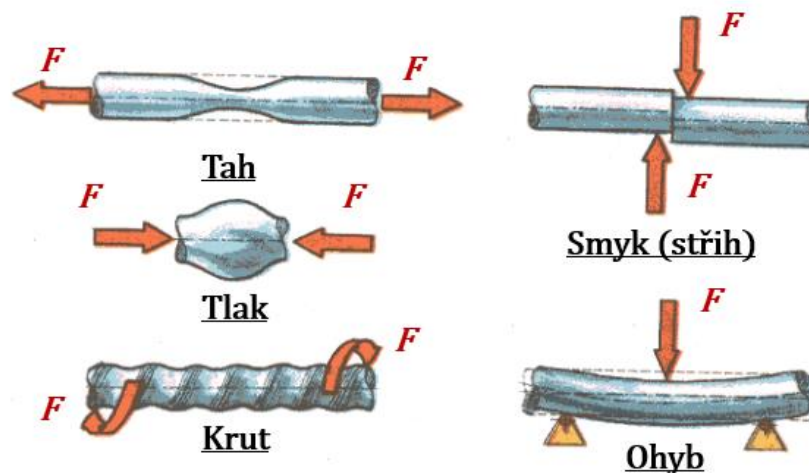
V obou případech vlastnosti kompozitu s podílem recyklované frakce nemohly konkurovat původnímu materiálu a se zvyšujícím se podílem recyklátu se zhoršovali i mechanické vlastnosti.

6. Materiálové zkoušky

Materiálové zkoušky jsou soubor technik a metod používaných k hodnocení fyzikálních a chemických vlastností různých materiálů, včetně kovů, polymerů, keramiky a kompozitů. Cílem těchto zkoušek je zjistit, jak se materiály chovají pod určitými podmínkami, což může zahrnovat zatížení, teplotu, tlak, chemické prostředí a další faktory. ¹

6.1. Statické Mechanické zkoušky

Materiál při těchto zkouškách zatěžujeme pozvolna narůstající silou. Vytváříme napětí, které se stupňuje a při určité hodnotě napětí dojde k porušení zkušebního tělesa. Materiál může být zatěžován v tahu, tlaku, krutu, ohybu nebo smyku (stříhu). Aby vloženému napětí materiál mohl odolávat, musí mít určité vlastnosti, jako pevnost, tvrdost, pružnost, tvárnost aj. Na mechanické vlastnosti materiálů má značný vliv také teplota. Při určitých teplotách se mění krystalická struktura materiálů a tím se mění i jejich mechanické vlastnosti. U reaktoplastů je hodnota jejich modulu pružnosti, tedy jejich tuhost, v zásadě teplotně nezávislá. Vděčí za to svému prostorovému zesílení řetězců což je činí nedeformovatelné, a tudíž i křehké. ^{41 43}



Obr. 23 – Základní druhy namáhání materiálu. F a šipka značí směr působící síly zkušebního stroje na materiál. Převzato a upraveno z ⁴⁶

Ze statických mechanických zkoušek můžeme zjistit charakteristiky materiálů jako modul pružnosti (Youngův modul) E, mez pevnosti, mez kluzu, mez úměrnosti, tažnost, poměrné prodloužení nebo kontrakce. Z hlediska reaktoplastů a jejich kompozitů nás nejvíce zajímají následující vlastnosti:

Modul pružnosti v tahu E, vyjadřovaný nejčastěji v MPa, je důležitou materiálovou charakteristikou a informuje nás o tuhosti materiálu. Vyšší hodnota značí větší odolnost materiálu vůči deformaci. Jeho hodnota se stanoví z deformační křivky - závislosti napětí (σ) na poměrném prodloužení (ε) a vypočítá se dle vztahu (1), který vychází z Hookova zákona⁴¹:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} [MPa] \quad (1)$$

Poměrné prodloužení ε je dáno poměrem změny délky Δl a délky původní l_0 .

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2)$$

Pevnost v tahu R_m (σ_{Pt}) je hodnota napětí daného podílem největší zatěžující síly F_m , kterou snese zkušební těleso a původního průřezu tělesa S_0 .

$$R_m = \frac{F_m}{S_0} [MPa] \quad (3)$$

6.1.1. Tahová zkouška

Zkouška probíhá na zkušebním stroji (tzv. univerzálním trhacím stroji), zařízení umožňujícím provádět deformaci vzorku různými deformačními mechanismy, a to až po jeho destrukci. Zkušební těleso se upne do upínacích

čelistí a postupně se zatěžuje tahem. Vlivem vzrůstajícího napětí vzniká zpočátku pružná deformace – po odlehčení by se těleso vrátilo do průvodnicích rozměrů (znázorněno čárovanou přímkou – Hookův zákon, obr. 24). Při dalším zatěžování vznikají trvalé (plastické) deformace – těleso by zůstalo po odlehčení deformované. Po překročení meze pevnosti v tahu R_m nastává lom a zkušební těleso se přetrhne.²⁸

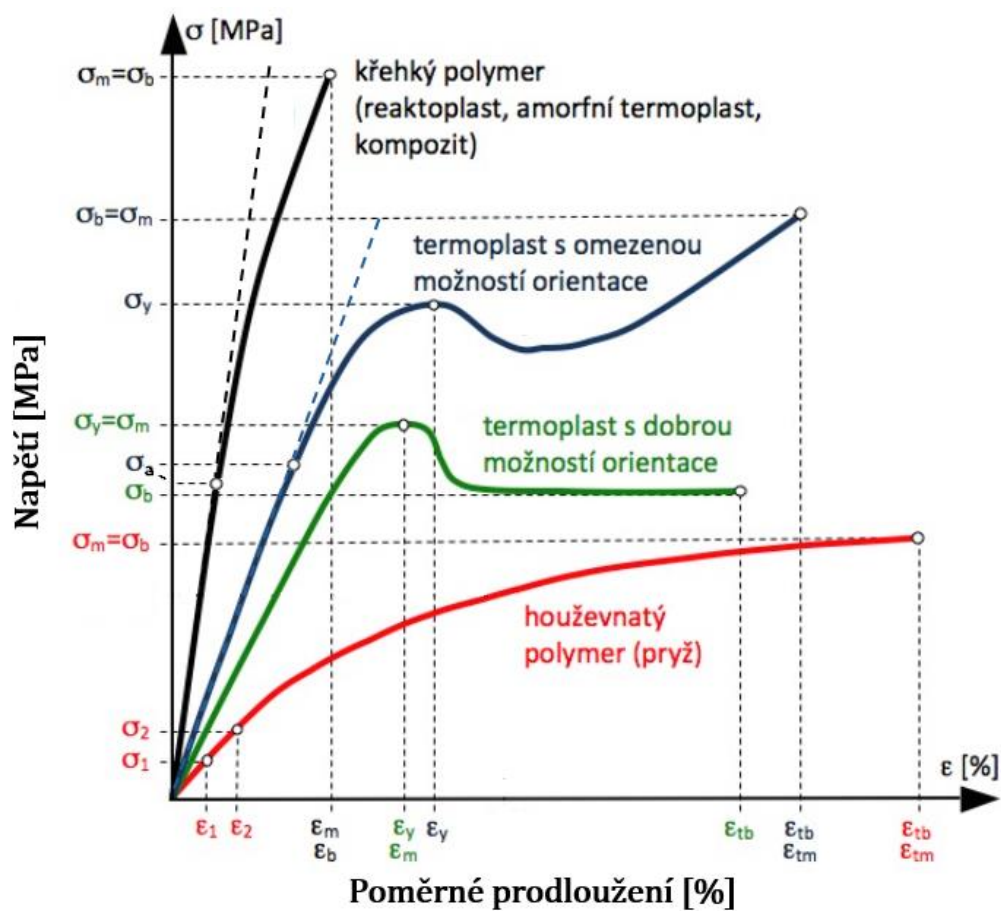
Průběh deformace, resp. poměrného prodloužení v závislosti na normálovém napětí lze sledovat pomocí *deformační křivky* (viz obr. 26), která poskytuje důležité informace o vlastnostech materiálu. Tato závislost je určována experimentálně. Zkušební těleso je uchyceno do čelistí zkušebního stroje a na těleso je nasazen průtahoměr. Během zkoušky se zaznamenává závislost působící síly, resp. napětí na poměrném prodloužení zkušebního vzorku.⁴¹

Mez úměrnosti (σ_a) udává nejvyšší bod, do kterého je vztah mezi napětím a deformací lineární (Hookův zákon). Nad touto mezí se materiál již nechová zcela pružně a začíná se nevratně deformovat plasticky.⁴¹

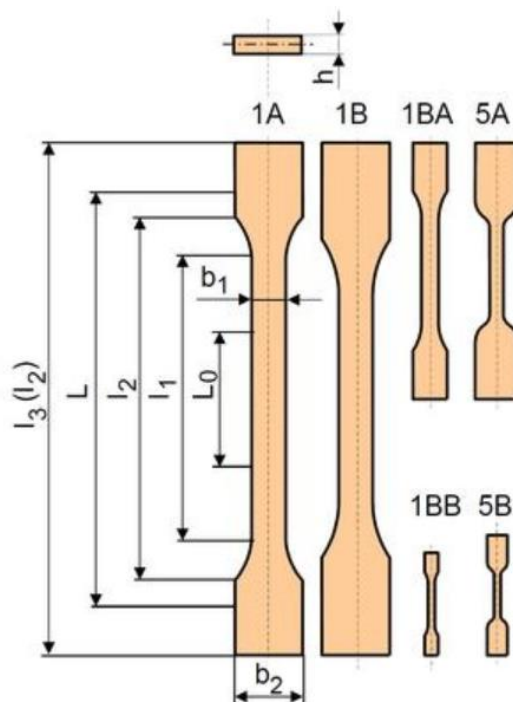
Mez pevnosti (σ_m) je bod, ve kterém materiál dosahuje své maximální odolnosti vůči tahovému zatížení ještě před porušením. V tomto okamžiku materiál vykazuje nejvyšší napětí, které je schopen snést bez mechanického selhání.⁴¹

Mez kluzu (σ_y) je napětí, při kterém dochází k plastické (trvalé) deformaci materiálu bez zvýšení zatěžovací síly. Označuje přechod mezi elastickým a plastickým chováním materiálu.⁴¹

Napětí při přetržení (σ_b) ukazuje, jaké napětí materiál snese do okamžiku, kdy dojde k jeho přetržení (lom). Je to poslední zaznamenaná hodnota napětí před tím, než materiál selže.⁴¹



Obr. 24 – Deformační křivky různých materiálu v tahu. Převzato a upraveno z ⁴¹



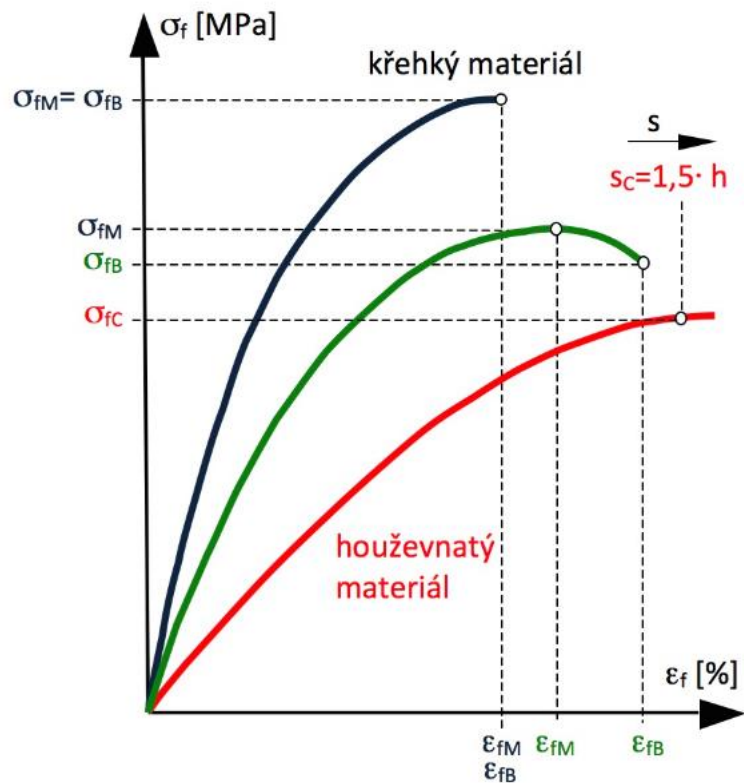
Obr. 25 – ukázka tvarů zkušebních těles pro tahové zkoušky. Typ A se používá pro vstříkované nebo lisované vzorky, B se používá pro obrobené vzorky. Převzato z ^{28,47}

6.1.2. Ohybová zkouška

Ohybové charakteristiky polymerů jsou důležité při namáhání polymerních dílů v ohybu, což je velice časté při namáhání plastů (nosníky, střešní konstrukce z laminátů, obkladové materiály a další). K ohybovým zkouškám se používají tělesa ve tvaru hranolu, která se umístí na dvě podpěry v předepsané vzdálenosti. Síla působící na těleso potom působí uprostřed mezi podpěrami (tříbodový ohyb)

Typické křivky napětí-deformace v ohybu pro plasty jsou znázorněny na obr. 26. Pevnost v ohybu (σ_{fm}) se spočítá z maximálního ohybového momentu ($M_{o,max}$) a průřezového modulu (W_o), který závisí na šířce a tloušťce zkušební tělesa, dle rovnice (4):

$$\sigma_{fm} = \frac{M_{o,max}}{W_o} \quad (4)$$

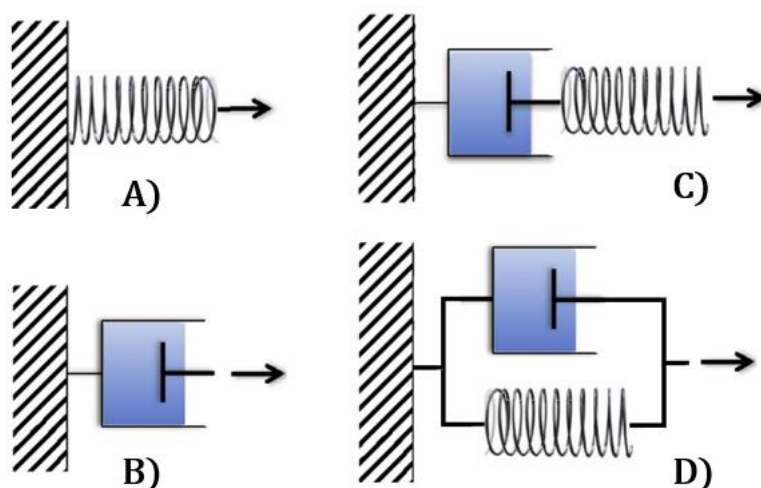


Obr. 26 – Deformační křivky různých materiálu v ohybu. Převzato a upraveno z ⁴¹

6.2. Reologie

Reologie je vědecká disciplína zabývající se studiem toku a deformace. V principu tedy zahrnuje celou mechaniku kapalin i pevných těles. Nicméně v praxi se reologie stala studiem základních vztahů toku a deformací materiálů při působením vnějších sil. Existují tři typy chování materiálu při silovém působení:

- 1) **elastické chování** – po ukončení silového působení deformace vymizí a hmota se navrací do původního stavu,
- 2) **viskózní chování** – hmota teče vlivem působení sil (nevratná deformace) a je-li silové působení odstraněno, tok se zastaví.
- 3) **viskoelastické chování** – odezva hmoty na působení síly závisí na době působení. ^{38, 48,}



Obr. 27 – Modely popisující různé mechanické chování materiálu. A) Hookův model ideálního elastického materiálu. B) Newtonův model pro ideální kapalinu. C) Maxwellův model pro viskoelastickou látku. D) paralelní Kelvin-Voigtův model viskoelastické látky. Převzato a upraveno z ⁴⁹

Kinematická viskozita – poskytuje informace o vnitřním odporu tekutiny proti toku nezávisle na její hustotě. Vypočítá se podílem dynamické viskozity η a hustoty ρ dle vztahu (5).

$$v = \frac{\eta}{\rho} \quad (5)$$

Dynamická viskozita – popisuje vnitřní odpor tekutiny proti deformaci nebo toku. Vypočítá se podílem smykového napětí τ a smykové rychlosti y dle vztahu (6).

$$\eta = \frac{\tau}{y} \quad (6)$$

Newtonovské kapaliny jsou tekutiny, jejichž viskozita zůstává konstantní bez ohledu na aplikované smykové napětí. Voda, vzduch a většina jednoduchých organických rozpouštědel jsou příklady Newtonovských tekutin. Pro popis chování klasických kapalin lze aplikovat znění Newtonova zákona, který vyjadřuje přímou úměrnost rychlosti deformace kapaliny a napětí. Tekutiny, které se řídí Newtonovým zákonem označujeme jako newtonovské. Většinou se jedná o nízkomolekulární látky. Konstantou úměrnosti je přitom tzv. dynamická viskozita. Newtonův zákon lze vyjádřit následující rovnicí:⁴⁸

$$\tau = -\eta \frac{du}{dx} = -\eta D \quad (7)$$

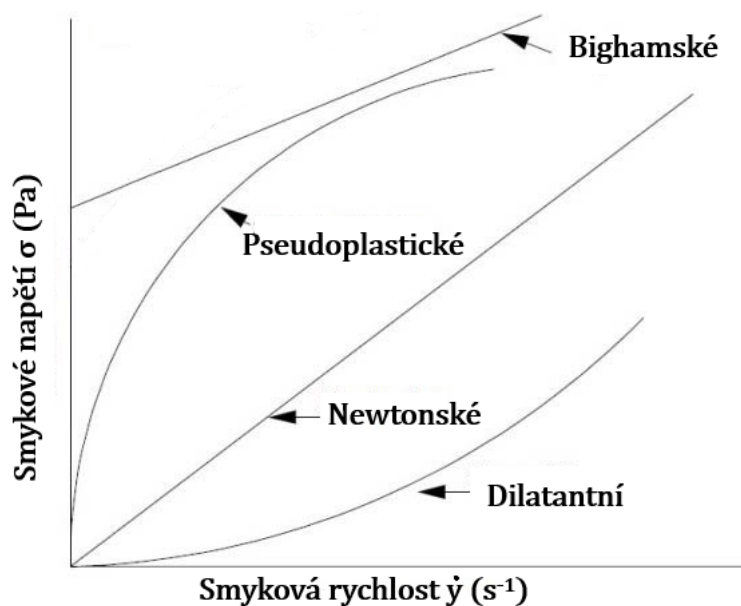
, kde τ je tečné napětí tekutiny, η dynamická viskozita, du vzájemná rychlost pohybu smykových rovin, dx vzdálenost smykových rovin a D gradient rychlosti.⁴⁸

Nenewtonovské kapaliny se odklání od Newtonova zákona o viskozitě a vykazují chování, kde viskozita závisí na smykovém napětí. Zavádíme však zdánlivou viskozitu η (není konstanta). Tato veličina se mění se změnou rychlosti deformace, nebo také s tečným napětím. Proto je nutné znázornit průběh závislosti η v širším intervalu D .⁴⁸

$$\tau = -\eta D \quad (8)$$

Podle průběhu závislosti rychlostního gradientu na tečném napětí rozlišujeme několik typů nenewtonovských kapalin (obr. 28):

- *Pseudoplastické kapaliny (řídnoucí)* – s rostoucí rychlostí deformace klesá zdánlivá viskozita (taveniny polymerů, roztoky mýdel, kečup,)
- *Dilatantní kapaliny* – s rostoucí rychlostí deformace roste zdánlivá viskozita (roztok škrobu a vody, mokrá píseň)
- *Binghamské kapaliny* – mají tekuté vlastnosti pouze od překročení určité hranice smykového napětí (zubní pasta, čokoláda, tvaroh) Dále existují také typy nenewtonovských kapalin, které mají časově závislou deformační složku. to znamená, že vlastnosti dané kapaliny se mění na době působení napětí. Jsou to tzv.:
 - *Thixotropní kapaliny* – viskozita klesá s rostoucí dobou napětí (nátěry, barvy, laky, jogurt)
 - *Rheopektické kapaliny* – viskozita roste s rostoucí dobou napětí (suspenze bentonitu)^{48, 50}

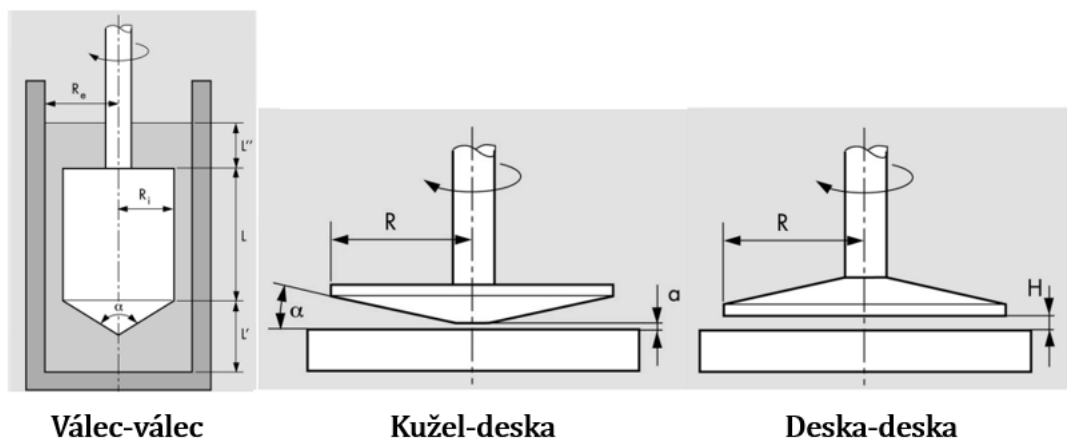


Obr. 28 – Tokové křivky.⁵¹

Úkolem reometrie je experimentální stanovení funkční závislosti mezi tečným napětím a gradientem rychlosti pro daný vzorek kapaliny, tzn. závislosti zdánlivé viskozity na tečném napětí nebo gradientu rychlosti.⁴⁸

Rotační vizkozimetr

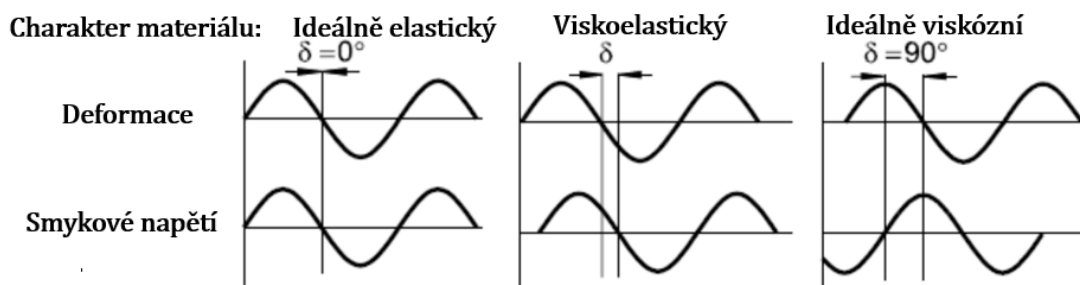
Základním kamenem reometrie je rotační viskozimetr. Při měření na tomto zařízení je vzorek podrobován smyku mezi dvěma definovanými plochami, z nichž jedna vykonává otáčivý pohyb a vyhodnocuje se odezva vzorku při různých rychlostech otáčení. Nejběžnější typ rotačního viskozimetru s dvěma sousými válci. K dispozici řada komerčních přístrojů nejrůznějšího provedení, rozsahů, z nichž je nutno vybírat vždy podle konkrétních požadavků, vyplývajících hlavně ze struktury a typu měřené kapaliny. Místo dvou sousých válců se zvláště pro viskóznější a komplexněji strukturované kapaliny často užívá uspořádání kužel – deska (nevhodný pro částice nad $5\mu\text{m}$). Její výhodou je, že udržuje konstantní smykovou rychlost v celé ploše vzorku. Nebo uspořádání deska-deska (i kompozity). V obou případech se měřená kapalina dává do úzké štěrbině mezi dvě plochy, takže při měření se vystačí s malým množstvím vzorku.⁴⁸



Obr. 29 – schéma základních typů uspořádání rotačních viskozimetrů. Převzato a upraveno z⁵⁰

Reometrický oscilační test je pokročilá technika používaná v reologii k charakterizaci viskoelastických vlastností materiálů, jako jsou polymery, gely, bio materiály a komplexní tekutiny. Vzorek je vložen do uspořádání stylu deska-deska (popř. i kužel-deska). Principem těchto testů je pozorování odezvy ve formě napětí, které bylo způsobeno mírou deformace oscilací rotoru. Sledováním této časové odezvy napětí se pak určuje charakter látky.

Klíčovou charakteristikou v oscilačním testování je fázový úhel δ mezi aplikovanou deformací a vyvolaným napětím. Tento úhel poskytuje informace o viskoelastických vlastnostech materiálu. ⁴⁶



Obr. 30 – Napěťová odezva při deformačních oscilacích. Převzato a upraveno ⁴⁹

- Čistě **elastické materiály** mají fázový úhel 0° , což znamená, že napětí je ve fázi s deformací.
- Čistě **viskózní materiály** mají fázový úhel 90° , což znamená, že napětí je ve fázovém posunu o 90° vůči deformaci (napětí "následuje" deformaci).
- **Viskoelastické materiály** mají fázový úhel mezi 0° a 90° , což ukazuje na kombinaci elastických a viskózních vlastností. ⁴⁹

Další důležitou charakteristikou je komplexní modul. Jedná se o napětí normalizované podle deformace a je základním konceptem v reologii, který popisuje viskoelastické vlastnosti materiálů. Skládá se ze součtu reálné části G' (elastický modul) a imaginární části iG'' (ztrátový modul). G' reprezentuje uloženou elastickou energii (a tedy elastické vlastnosti materiálu). G'' reprezentuje disipovanou energii (a tedy viskózní vlastnosti). Zjednodušeně lze z elastického a ztrátového modulu vyčíst, že vyšší elastický modul indikuje silnější elastické chování a vyšší ztrátový modul indikuje silnější viskózní chování. ⁵⁰

Tangens fázového úhlu ($\tan \delta$) potom popisuje viskoelastickou rovnováhu materiálu a nazývá se tlumící faktor. Vypočítá se dle vztahu (9).

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (9)$$

Důležitým vztahem vycházejícím z naměření komplexního modulu je výpočet pro komplexní viskozitu η^* , která je dána vztahem (10).

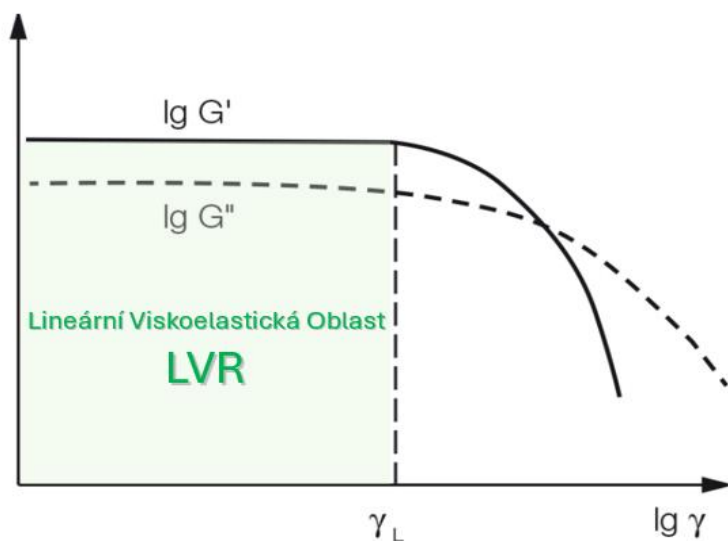
$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} \quad (10)$$

Oscilačně-dynamické metody umožňují celou řadu testů:

- **Test se zvýšením amplitudy** – amplituda se zvyšuje, zatímco frekvence a teplota jsou drženy konstantní.
- **Test se zvýšením frekvence** – frekvence se zvyšuje, zatímco amplituda a teplota jsou drženy konstantní.
- **Tixotropie** – frekvence je držena konstantní, zatímco amplituda je stupňovitě zvyšována z nízké na vysokou a zpět na nízkou, aby se sledovala struktura před, během a po destruktivním smyku.
- **Test času** – amplituda, frekvence a teplota jsou drženy konstantní a vlastnosti jsou sledovány v čase.
- **Teplotní test** – amplituda a frekvence jsou drženy konstantní, zatímco teplota se zvyšuje (také nazývaný DMTA, Dynamická Mechanická Termální Analýza) ⁵⁰

Lineární viskoelastická oblast (Linear Visco-elastic Region LVR) je důležitá v reologii, protože viskoelastické parametry materiálu jsou pod kritickým napětím nezávislé na deformaci. Experimenty s malou deformací zkoumají vzorek bez změny mikrostruktury. To znamená že existuje je limit (hranice LVR), kde přikládané napětí již neměří jemnou odezvu molekulární struktury. Pro přesné měření hodnoty modulů, komplexní viskozity a $\tan(\delta)$ je třeba měřit v rámci LVR. Rozpoznat konec lineární oblasti lze z poklesu elastického modulu nebo když se vztah mezi napětím a deformací stane jasně nelineárním.

LVR lze naměřit pomocí rotačního reometru (oscilace) v režimu Oscilační amplitudy – test smykové deformace (strain sweep). Tento režim je užitečný pro posouzení, při jakých úrovních deformace materiál zachovává své elastické vlastnosti a kdy začíná vykazovat plastické (trvalé) deformace. Frekvence oscilace a teplota je při tomto testu konstantní mění se amplituda deformace. LVR je poté oblast logaritmovaného elastického a ztrátového modulu, kde jsou jejich hodnoty konstantní (obr. 31). Amplitudový test slouží k výběru vhodné amplitudy v rámci LVR pro další oscilační měření (např. teplotní rampa). ^{50, 52}



Obr. 31 – Lineární visko-elastická oblast z měření Amplitude strain sweep ⁵⁰

6.3. Diferenciální skenovací kalorimetrie

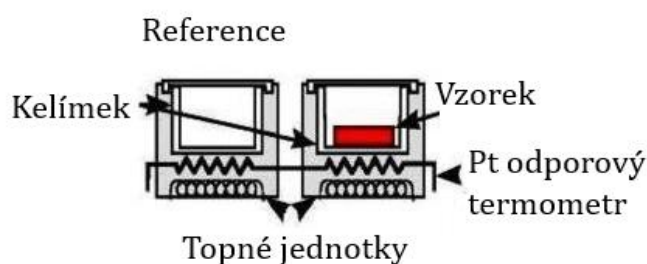
Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) představuje jednu z klíčových analytických technik v materiálovém inženýrství a polymerové vědě, která se využívá k charakterizaci tepelných vlastností polymerních materiálů, kompozitů i kapalných vzorků. Umožňuje měřit skelné přechody, krystalizaci, tání nebo vytvrzování, a to při kontrolovaném ohřívání, ochlazování nebo izotermním udržování vzorku na konstantní teplotě a může poskytnout také informace o kinetice chemických reakcí. Vše za použití malého množství vzorku, řádově mg.

Princip metody spočívá ve srovnání tepla, které je potřeba k ohřevu vzorku a referenčního materiálu (materiál kelímku je nejčastěji hliník nebo korund) při lineárním zvyšování nebo snižování teploty. Vzorek a referenční materiál jsou umístěny ve dvou oddělených, ale identicky navržených kalorimetrických celách (kelímcích), které jsou ohřívány nebo chlazeny synchronně. Jakýkoliv rozdíl v teple potřebném k udržení stejného tempa ohřívání nebo chlazení mezi vzorkem a referencí je detekován jako rozdíl v elektrickém napětí a je zaznamenán jako funkce teploty nebo času.⁵²

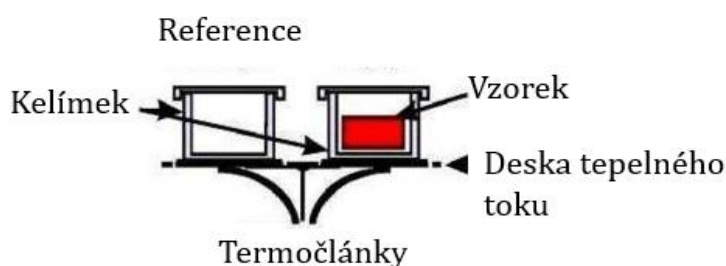
Výstupním signálem DSC je tepelný tok (heat flow), udávaný v W/g. Existují dvě základní uspořádání měření DSC na základě, jak je tepelný tok získáván:

- **Heat-Flux DSC** (s tepelným tokem): Tento typ DSC používá jediný topný blok pro současné ohřívání vzorku a reference. Rozdíl v tepelném toku mezi vzorkem a referencí je měřen na základě rozdílu v teplotě mezi nimi. Tento systém je běžnější a je často používán kvůli jeho jednoduchosti a efektivitě.

- **Power-Compensation DSC** (s kompenzací výkonu): V tomto systému mají vzorek a reference každý svou samostatnou celi a vlastní nezávislou topnou jednotku, která umožňuje přesné a nezávislé řízení tepelného toku do každé cely. Tepelný tok je určen na základě rozdílu v dodávaném výkonu potřebném k udržení stejné rychlosti změny teploty obou cel. Díky tomu je možné velmi přesné měření malých rozdílů v tepelném chování vzorku a referenčního materiálu.



Power Compensated

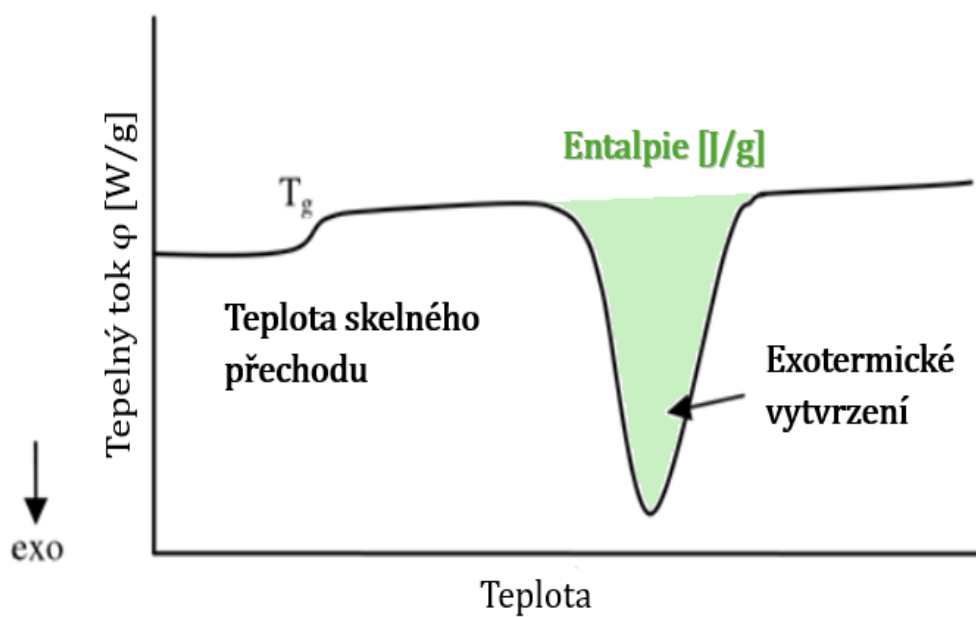


Heat Flux

Obr. 32 – Dva typy DSC měřícího uspořádání. Převzato a upraveno z ⁵⁴

Výsledkem měření metodou DSC je termogram, který vyjadřuje tepelný tok jako funkci teploty nebo času. Různým tepelným událostem v materiálu odpovídají zřetelné endotermické (absorpce tepla) a exotermické (uvolnění tepla) píky.

Pro sledování vlastností termosetů nás nejvíce zajímá chování při vytvrzování. Vytvrzování je na DSC křivce znázorněno jako velký exotermický pík. Začátek vytvrzování začíná teplotou, při které se tok tepla odchyluje od základní čáry a exotermická teplota píku zobrazuje maximální stupeň vytvrzení pryskyřice. Integrací plochy ohraničené exotermickým píkem získáme celkové teplo vytvrzování (enthalpie). Stupeň vytvrzení se stanoví z poměru ještě měřitelné zbytkové entalpie a celkové reakční entalpie, která se uvolní při vytvrzování nereagované pryskyřice. ⁵⁵



Obr. 33 – DSC Termogram zahřívání nevytvrzené reaktoplastické pryskyřice.
Převzato a upraveno z ⁵⁶

III. Experimentální část

7. Příprava BMC směsi

Směs BMC byla připravena podle návrhu receptury ve spolupráci s firmou HVM Plasma spol. s.r.o. Přesný recept směsi s podílem jednotlivých složek připravené pro potřeby této diplomové práce zobrazuje tabulka 4.

Tab. 4 – Jednotlivé složky vlastní BMC směsi a jejich hmotnostní podíl.

Složka	Parts per Hundered [phr]	m [%]	m [g]
Nenasycené polyesterová pryskyřice ve styrenu HAVELPOL-5	100	16,85	769,1
Peroxid TBPB Luperox® P Arkema	2	0,3	15,4
Protismršťovací termoplast (PS)PALAPREG® H 814-01	40	11,2	307,6
Zahušťovadlo MgO/Mg(OH) ₂ LUVATOL® MK35 Lehmann&Voss&Co.	1,5	0,25	11,5
Separátor stearan zinečnatý Sigma-Aldrich	8,3	1,4	63,8
Plnivo CaCO ₃ 2μm	333,3	56	2563,4
Skelná vlákna E-Glass 3 mm	100	14	769,1
Celkem		100	4500 g

Tab. 5 – Parametry a přístrojové vybavení pro přípravu vlastní BMC

Klimatické podmínky	teplota 23,5 °C, vlhkost: 52,3 %
Sušení CaCO ₃	20 min, 70 °C
Míchadlo	200-600 ot/min
Hnětací stroj	SNH-5 Kneader
Hnětení	15 min, 23,5 °C

Pracovní postup přípravy vlastní směsi BMC:

I. Jako první byly smíchány přesně odvážené nízko viskózní složky, a to vzestupně podle viskozity vždy po homogenním promíslení předchozích dvou složek. Pořadí přidavku další složky odpovídá seřazení v tabulce 4 počínaje UPR pryskyřicí. Rychlost otáček byla zvyšována dle vzrůstající viskozity směsi, aby byl materiál dostatečně homogenně promíchán, přičemž nebyla nepřekročena rychlost otáček 600 ot/min, aby vlivem zvýšené teploty díky tření nedošlo k předčasné radikálové reakci a nechtěnému vytvrzení pryskyřice.



Obr. 34 – Míchání základní směsi viskózních složek.

II. Po promíchání tekutých složek (tabulka 4, složky UPR až zahušťovadlo) byl přidán stearan zinečnatý a CaCO_3 , který byl před přisypáním do směsi 20 min při 70 °C vysušen v sušárně a po dalších 20 min temperován na laboratorní teplotu. V tomto momentě měla matně bílá směs již pastovitou konzistenci.

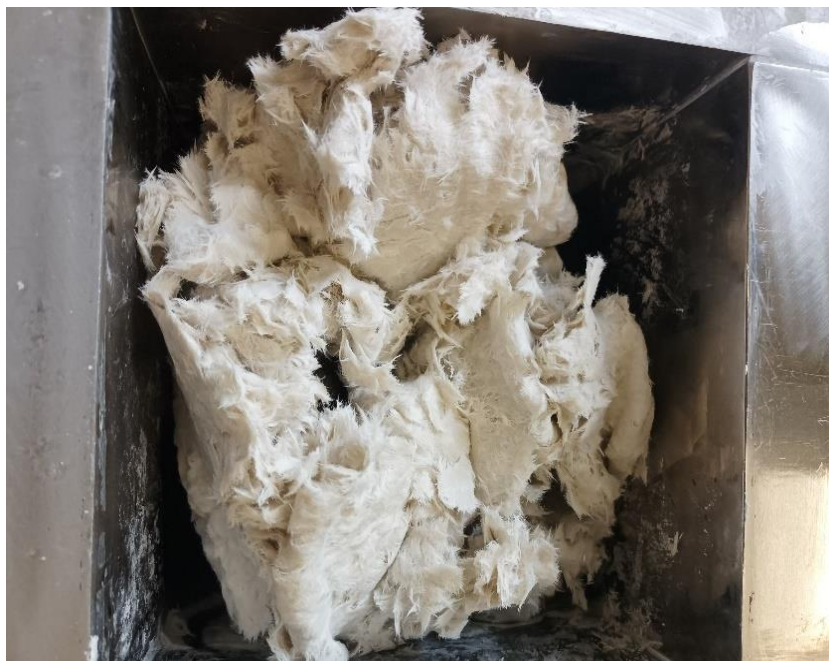
III. Finální složkou byla skelná vlákna od délce 3 mm, pomalu přisypávána do směsi v hnětači, aby došlo k homogennímu promíslení s připravenou pastou (obr. 36). Homogenního prohnětení vláken s pastou bylo dosaženo po 15 min v uzavřeném hnětači.



Obr. 35 – Hnětací stroj SNH-5 Kneader (vlevo) a pastovitá směs BMC v hnětači před přidáním skelných vláken (vpravo).

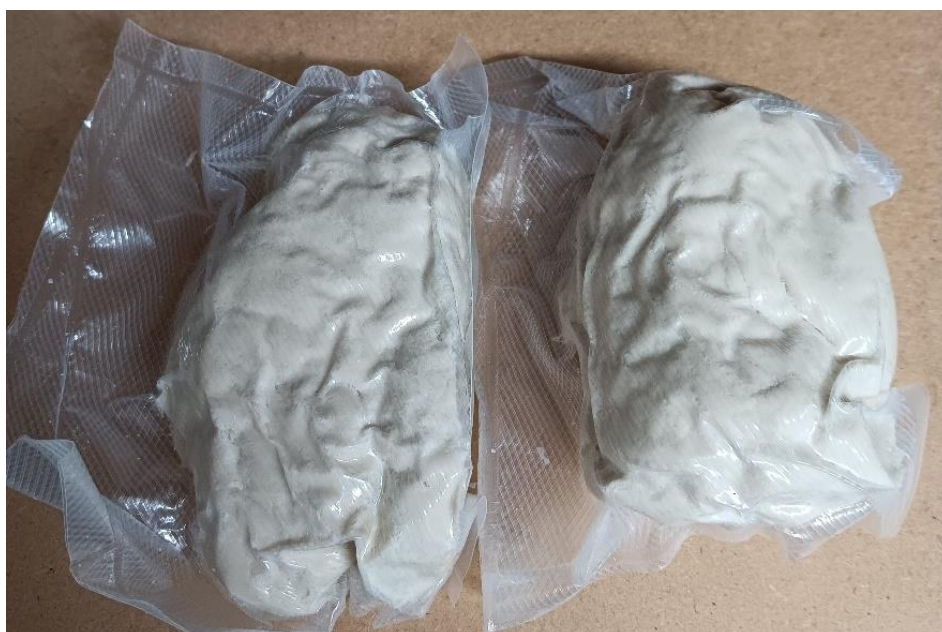


Obr. 36– Přídavek sklených vláken.



Obr. 37 – Uhnětený BMC materiál.

IV. Následně byla směs navážena do bloků o hmotnosti 264 g a zavakuována do polypropylenových sáčků (obr. 38). Tyto bloky byly následně uskladněny za daných podmínek pro zrání a další měření.



Obr. 38 – Zavakuované navážky hotové nevytvrzené BMC směsi připravené pro uskladnění a zrání.

Celkem bylo vytvořeno 17 navážek (obr. 38) vlastního BMC materiálu po 264 g, přičemž jedna tvořila vzorek 0, který byl ihned použit k lisování a dalším zkušebním metodám jako srovnávací parametr pro porovnání s jednotlivými stádii zrání. Zbylé vzorky zůstaly zavakuovány v polypropylenovém obalu a polovina (8) byla uložena do místnosti se stabilní teplotou $23\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$ a druhá polovina (8) byla uskladněna v lednici o teplotě 8-10 °C. Tyto parametry představují základní linii pro experimentální sledování zrání, tedy skladování při dvou různých teplotách.

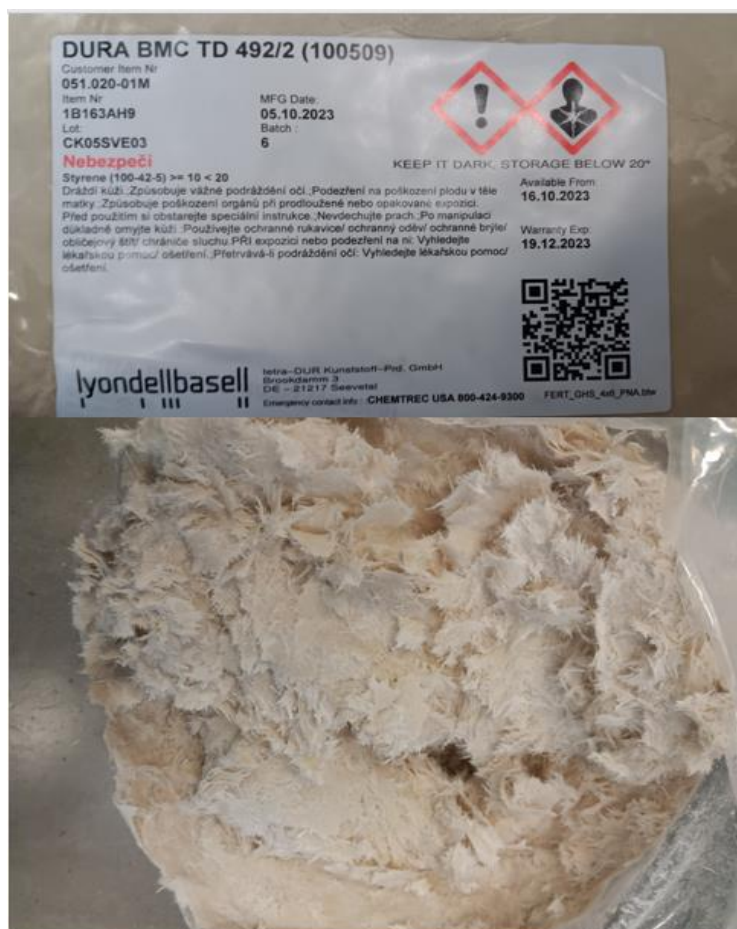
- Vzorky uložené v lednici (8-10 °C) jsou označeny jako **LED**
- Vzorky uložené v místnosti ($23\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$) jsou označeny jako **VEN**

Jednotlivé vzorky byly odebrány po druhém dni od uhnětení. Poté v týdenních intervalech od až do dvou měsíců. Pro větší přehled jsou v tabulce 6 a 7 uvedeny značení vzorků pro jednotlivá stádia zrání vlastního BMC a srovnávacího komerčního BMC-H:

Tabulka 6 – Přehled označení vzorků vlastního BMC.

Stáří vzorku a uskladnění	značení	Stáří vzorku a uskladnění	značení
ihned po uhnětení		Vzorek 0	
po dvou dnech v lednici	2D LED	po dvou dnech v místnosti	2D VEN
po týdnu v lednici	1T LED	po týdnu v místnosti	1T VEN
po dvou týdnech v lednici	2T LED	po dvou týdnech v místnosti	2T VEN
po třech týdnech v lednici	3T LED	po třech týdnech v místnosti	3T VEN
po čtyřech týdnech v lednici	4T LED	po čtyřech týdnech v místnosti	4T VEN
po pěti týdnech v lednici	5T LED	po pěti týdnech v místnosti	5T VEN
po šesti týdnech v lednici	6T LED	po šesti týdnech v místnosti	6T VEN
po dvou měsících v lednici	2M LED	po dvou měsících v místnosti	2M VEN

Pro srovnání sledování vlivu zrání na mechanické a viskoelastické vlastnosti byla použita komerční směs DURA BMC TD 492/2 firmy Lyondellbasell (obr. 39). Směs byla obdržena v originálním obalu po čtyřech týdnech od výroby, tudíž naměřená data slouží pouze pro rozšířené porovnání vlastností. Pro účely této diplomové práce byla tato směs označena BMC-H. Bylo vytvořeno celkem 13 stejných navážek, z nichž bylo šest a šest vzorků uskladněno stejně jako vlastní BMC směs.



Obr. 39 – Srovnávací komerční směs DURA BMC TD 492/2.

Tabulka 7 – Přehled označení vzorků komerčního BMC-H.

Týden stáří od výroby a uskladnění	Značení BMC-H	Týden stáří od výroby a uskladnění	Značení BMC-H
4 týdny, lednice	4T LED-H	4 týdny, místnost	4T VEN-H
5 týdnů, lednice	5T LED-H	5 týdnů, místnost	5T VEN-H
6 týdnů, lednice	6T LED-H	6 týdnů, místnost	6T VEN-H
7 týdnů, lednice	7T LED-H	7 týdnů, místnost	7T VEN-H
8 týdnů, lednice	8T LED-H	8 týdnů, místnost	8T VEN-H
2 měsíce, lednice	2M LED-H	2 měsíce, místnost	2M VEN-H

8. Příprava zkušebních těles – lisování

Výroba zkušebních těles proběhla v souladu s normou ČSN EN ISO 295 (640203) (Plasty – Příprava zkušebních těles z reaktoplastů lisováním).⁴⁷ Po odvážení jednotlivých navážek pro lisování, byl BMC materiál ručně vkládán do formy ve formě kompaktního válečku a následně rozprostřen do všech záhybů formy. Forma byla pro lepší odejmutí vylisovaných vzorků před každým cyklem vytřena silikonovým olejem Lukosiol M. Po ukončení lisovacího cyklu byla z formy vyjmuta hotová zkušební tělesa, která byla zbavena přetoků. Počet a velikosti jednotlivých vylisovaných zkušebních těles jsou uvedeny v tabulce 8.

- *Dogbone* (tahová zkouška) 160x20 mm (uchycovací část) x10 mm (měřicí část), počet: 10
- *Ohybové zkušební těleso* (tříbodový ohyb) 80x10 mm, počet: 7 (obr.41)

Tabulka 8 – Parametry lisování

Lisovací zařízení	Qnubu Rosin Press AUTOLION Automatic 20 t
Forma	3 dílná, nerezová ocel s vyřezanými tvary pro 3x dogbone a 2x ohybové zkušební těleso
Navážka 1 x dogbone	19,5 g
Navážka 1 x ohybové zkušební těleso	9,5 g
Čas lisování	5 min
Teplota	150 °C
Tlak	10 MPa



Obr. 40 – Lisovací zařízení v kompresi.



Obr. 41 – Ocelová forma pro lisování zkušebních těles pro tahové a ohybové zkoušky. Vylisované zkušební tělesa typu dogbone (vlevo) a naplněná forma nevytvrzeným BMC materiálem (vpravo)

9. Zkušební metody a postupy

Pro zjištění mechanických vlastností vytvrzených vzorků BMC pro jednotlivé stádia zrání při dvou teplotách skladování byly zvoleny zkoušky:

- Tahová zkouška – Trhací stroj Shimazdu AG-X Series 50kN
- Tříbodový ohyb – Trhací stroj Shimazdu AG-X Series 50kN

Pro sledování lomu vláken a adheze vláken k polymerní matici:

- Skenovací elektronový mikroskop – SEM mikroskop Delong Instruments LVEM 5

Sledování vytvrzování BMC materiálu pro jednotlivé stádia zrání při dvou teplotách skladování:

- DSC – TA Instruments DSC 250
- Reometrické měření – TA Instruments v režimu teplotní rampy

Měření viskoelastických vlastností, především komplexní viskozity pro jednotlivé stádia zrání:

- Reometrické měření – TA Instruments HR Discovery 20 v režimech oscilační amplitudy – strain sweep a teplotní rampa

Výpočet a popis kinetiky vytvrzovacího procesu:

- Reokinetika – Fitování dat vytvrzování získaných pomocí teplotní rampy na model metodou nelineární regresivní analýzy s využitím analytického nástroje ChatGPT 4.

9.1. Tahová zkouška

Podmínky pro zkoušky tahem pro studium mechanických vlastností materiálu byly nastaveny co nejbližší to bylo možné normám ČSN EN ISO 527-1 (Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 1: Obecné principy)⁵⁶ a ČSN EN ISO 527-2 (Zkušební podmínky pro tvářené plasty).⁵⁷ Princip tahové zkoušky je vysvětlen v kapitole 6.1. *Tahová zkouška*. Všechny parametry tahových zkoušek pro vylisovaná zkušební tělesa LED, VEN, LED-H a VEN-H jsou uvedeny v tabulce 9.

Tabulka 9 – Podmínky a charakteristika tahové zkoušky.

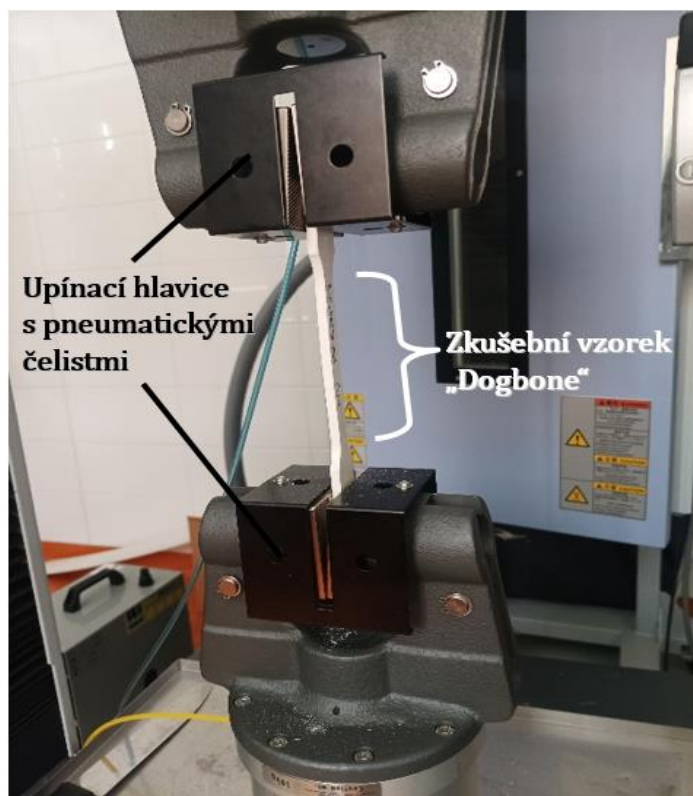
Zkušební zařízení	Shimadzu AG-X Series 50kN
Testovací software	Trapezium X
Typ upínacího nástavce	Pneumatické čelisti
Upínací vzdálenost mezi čelistmi	80 mm
Rychlost posuvu čelistí	1 mm/min
Rozměr zkušebních těles	160x20x4,2 ±0,2 mm
Počet zkušebních těles na zkoušku	10
Hodnota přepětí	150 N
Klimatické podmínky laboratoře	Teplota 23,3 °C; vlhkost 50,9 %

Po upnutí zkušebního tělesa do pneumatických čelistí (obr. 42), byl spuštěn v programu Trapezium X přednastavený program pro Tensile strenght (zkouška tahem). Přepětí bylo nastaveno na 150 N, jedná se o vynulování napětí, které vzorek cítí už jen z uchycení v čelistech. I toto byl důvod, proč bylo nutné upravit upínací vzdálenost mezi čelistmi z normovaných 115 mm na 80 mm. Při větších vzdálenostech čelistí od sebe totiž docházelo vlivem nedokonalosti pneumatického upínání čelistí k velkým přepětím a křehký BMC vzorek byl poté zlomen nebo jinak znehodnocen pro řádnou zkoušku. Test byl automaticky přerušen při prudkém poklesu napětí indikující lom zkušebního tělesa.

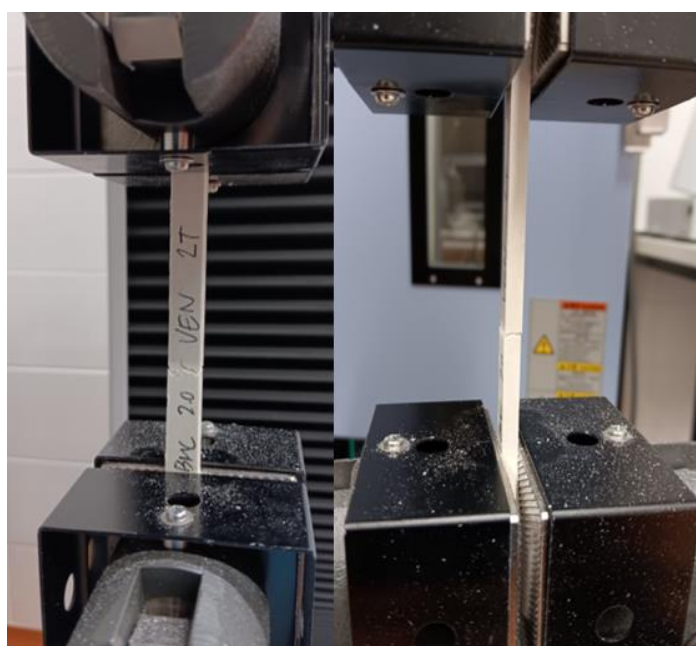
Jedna série měření obsahovala 10 zkušebních tělesech, kdy každé bylo před vlastní zkouškou změřeno digitálním posuvným měřítkem, aby jeho rozměry nepřesáhly toleranci 0,2 mm. Z měření byly vyhodnoceny průměrné hodnoty parametrů pro jednotlivé vzorky:

- Modul pružnosti (Youngův modul) E [GPa]
- Maximální síla F [N]
- Maximální napětí σ [MPa]
- Maximální prodloužení ε [%]

Výsledná data jsou uvedena v tabulkách 10-18 a graficky vyhodnocena v grafech obr. 44-47.



Obr. 42 – Uchycení zkušebního tělesa do přístroje pro tahovou zkoušku.



Obr. 43 – Ukázka zkušebního tělesa po ukončení takové zkoušky s viditelným lomem.

Výsledky:

Tabulka 10 – Hodnoty modulu pružnosti v tahu vlastní směsi BMC

Série zkušebních vzorků	Modulu pružnosti v tahu [GPa] LED	Směrodatná odchylka LED	Modulu pružnosti v tahu [GPa] VEN	Směrodatná odchylka VEN
0			9,57	1,97
1T	10,47	2,92	13,16	1,07
2T	10,95	2,30	8,23	3,91
3T	10,19	2,61	11,82	2,75
4T	10,63	3,92	9,67	3,63
5T	10,28	1,42	8,62	2,96
6T	10,10	2,50	11,19	1,07
2M	11,73	1,15	12,20	1,14

Tabulka 11 – Hodnoty meze pevnosti v tahu vlastní směsi BMC.

Série zkušebních vzorků	Mez pevnosti v tahu [MPa] LED	směrodatná odchylka LED	Mez pevnosti v tahu [MPa] VEN	směrodatná odchylka VEN
0			34,21	8,30
1T	28,60	8,32	36,18	7,87
2T	36,42	5,15	26,12	6,25
3T	27,68	11,58	26,43	8,73
4T	30,98	7,70	27,46	6,15
5T	34,72	13,23	34,34	4,73
6T	28,61	6,43	29,61	8,46
2M	33,46	6,24	23,50	6,06

Tabulka 12 – Hodnoty maximální síly v tahu vlastní směsi BMC.

Série zkušebních vzorků	Maximální síla v tahu [N] LED	směrodatná odchylka LED	Maximální síla v tahu [N] VEN	směrodatná odchylka VEN
0			1497	350
1T	1261	367	1596	347
2T	1606	227	1152	276
3T	1218	483	1185	394
4T	1366	340	1211	271
5T	1532	585	1527	230
6T	1246	271	1313	371
2M	1281	516	1065	268

Tabulka 13 – Hodnoty maximálního prodloužení v tahu vlastní směsi BMC.

Série zkušebních vzorků	Maximální prodloužení v tahu [%] LED	směrodatná odchylka LED	Maximální prodloužení v tahu [%] VEN	směrodatná odchylka VEN
0			0,55	0,19
1T	0,4	0,11	0,45	0,15
2T	0,56	0,06	0,37	0,14
3T	0,35	0,11	0,27	0,10
4T	0,45	0,16	0,37	0,09
5T	0,63	0,24	0,58	0,17
6T	0,46	0,11	0,42	0,14
2M	0,4	0,14	0,27	0,14

Tabulka 14 – Hodnoty modul pružnosti v tahu komerční směsi BMC-H.

Série zkušebních vzorků BMC-H	Modulu pružnosti v tahu [GPa] LED-H	směrodatná odchylka LED-H	Modulu pružnosti v tahu [GPa] VEN-H	směrodatná odchylka VEN-H
4T			11,30	1,41
5T	11,39	1,37	11,45	2,15
6T	10,88	1,05	9,18	2,84
7T	10,55	1,75	10,84	1,42
8T	11,59	1,64	11,16	1,83
2M	11,29	0,92	10,71	1,70

Tabulka 15 – Hodnoty meze pevnosti v tahu komerční směsi BMC-H.

Série zkušebních vzorků BMC-H	Mez pevnosti v tahu [MPa] LED-H	směrodatná odchylka LED-H	Mez pevnosti v tahu [MPa] VEN-H	směrodatná odchylka VEN-H
4T			39,52	5,41
5T	36,04	8,45	37,95	9,86
6T	35,78	5,79	35,42	7,87
7T	36,09	18,04	37,13	18,29
8T	34,87	8,76	28,32	9,03
2M	32,82	7,79	31,32	8,87

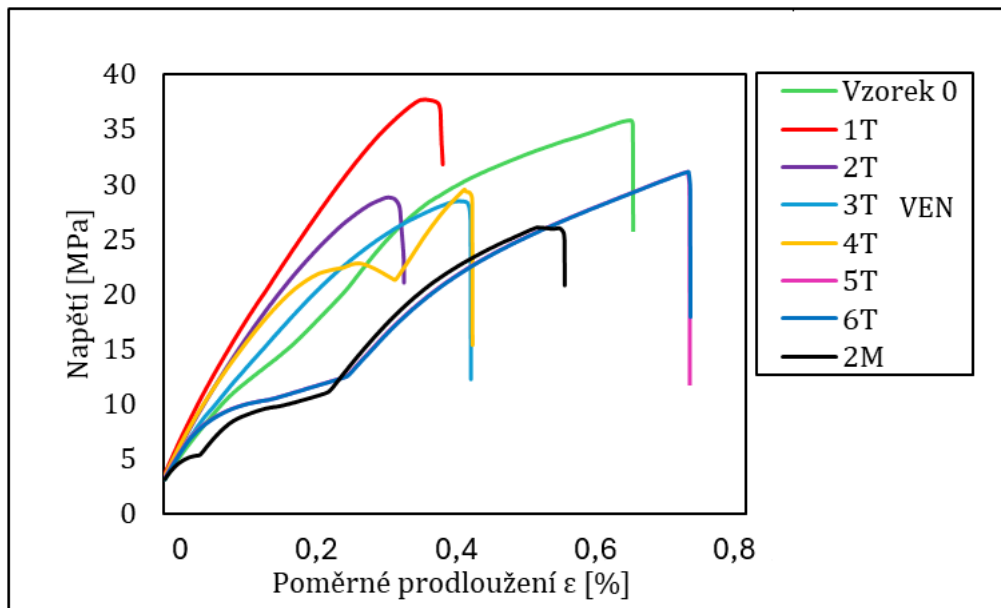
Tabulka 16 – Hodnoty maximální síly v tahu komerční směsi BMC-H.

Série zkušebních vzorků BMC-H	Maximální síla v tahu [N] LED-H	směrodatná odchylka LED-H	Maximální síla v tahu [N] VEN-H	směrodatná odchylka VEN-H
4T			1743	239
5T	1589	373	1673,	434
6T	1577	255	1562	346
7T	1392	424	1637	806
8T	1582	385	1317	405
2M	1395	319	1381	391

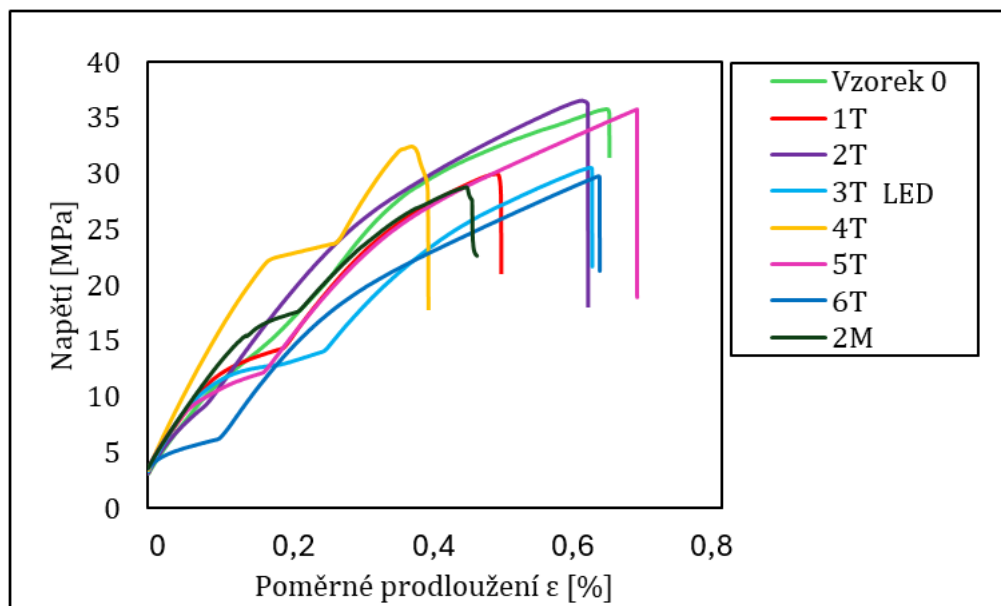
Tabulka 17 – Hodnoty maximálního prodloužení v tahu komerční směsi BMC-H.

Série zkušebních vzorků BMC-H	Maximální prodloužení v tahu [%] LED-H	směrodatná odchylka LED-H	Maximální prodloužení v tahu [%] VEN-H	směrodatná odchylka VEN-H
4T			0,48	0,06
5T	0,42	0,10	0,4661	0,1076
6T	0,41	0,06	0,4424	0,0972
7T	0,34	0,12	0,4363	0,2414
8T	0,39	0,08	0,3345	0,0893
2M	0,32	0,06	0,3331	0,0874

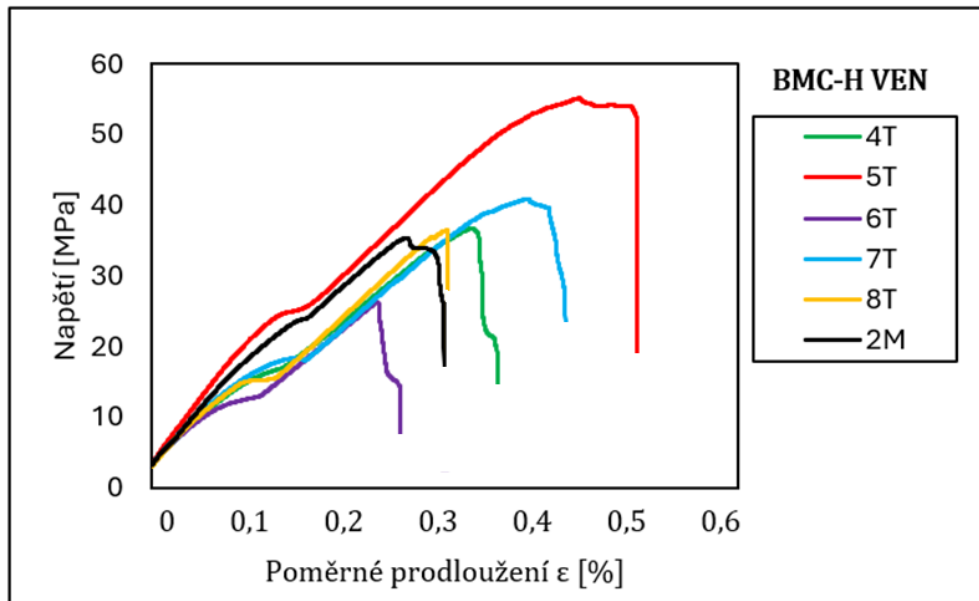
Vyhodnocení:



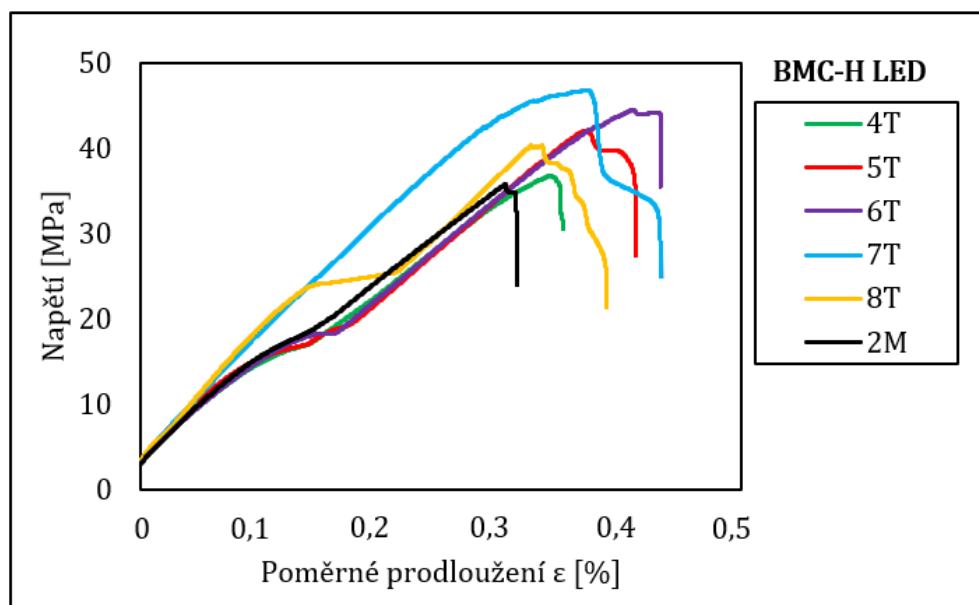
Obr. 44 – Deformační tahové křivky vybraných vzorků VEN.



Obr. 45 – Deformační tahové křivky vybraných vzorků LED.



Obr. 46 – Deformační tahové křivky vybraných vzorků VEN-H.



Obr. 47 – Deformační tahové křivky vybraných vzorků LED-H.

Z měření tahových zkoušek vyplynulo, že modul pružnosti je u vlastní směsi BMC VEN, tedy skladované v místnosti při teplotě $23\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$, v průměru o 0,7 % větší než u vzorků LED, tedy skladovaných v lednici při $8\text{--}10\text{ °C}$. Vzorky LED vykazovaly o 4,8 % větší mez pevnosti a o 7,6 % větší maximální sílu v tahu než vzorky VEN. Oproti tomu vzorky VEN vykazovaly o 16 % menší maximální prodloužení v tahu, což značí méně plastickou deformaci materiálu.

Grafy obr. 44-45 zobrazují tahové křivky vybraných vzorků vždy z určitého stádia zrání. U vzorků LED můžeme pozorovat výraznou mez kluzu již od prvního týdne zrání, což značí efektivní přenos napětí z matrice na vlákna. U vzorků VEN se mez kluzu objevuje od čtvrtého týdne zrání. Můžeme pozorovat velmi podobný průběh tahových křivek vlastní směsi BMC a komerční BMC-H (obr. 46-47).

Pro porovnání vlastní BMC směsi s komerční směsí BMC-H byly srovnány vždy vzorky LED vs LED-H a VEN vs VEN-H, protože nebylo možné zajistit měření stejných stádií zrání. Byly zjištěny minimální rozdíly v modulu pružnosti v tahu a to o 4,7 % větší u LED-H a o 0,3 % menší u VEN-H. Mez pevnosti v tahu byla větší o 10,3 % u LED-H a o 14,7 % větší u VEN-H. Maximální síla v tahu byla o 10,1 % větší u LED-H a o 14,6 % větší u VEN-H. Maximální prodloužení v tahu bylo u vzorku VEN-H větší o 3 %, ale u LED-H o 18 % menší.

Výsledné hodnoty tahových zkoušek byly podrobeny analýzou rozptylu ANOVA (jednofaktorová) na hladině významnosti $\alpha=0,05$. U všech vzorků LED vlastní BMC směsi nebyly zjištěny statisticky významné rozdíly, což značí časovou stabilitu. Přesný opak byl pozorován u vzorků VEN vlastní směsi BMC. Vzorky komerční směsi BMC-H až na mez pevnosti v tahu u LED-H a maximálního prodloužení v tahu VEN-H, nevykazovaly statisticky významné rozdíly. To značí, že na tahovou deformaci vyzrálé komerční směsi mají podmínky skladování minimální vliv.

Tabulka 18 – Výsledky testu ANOVA pro tahovou zkoušku s hladinou významnosti $\alpha=0,05$.

Tahová zkouška	Modul pružnosti LED	Modul pružnosti VEN	Mez pevnosti LED	Mez pevnosti VEN
Hodnota P BMC vlastní	0.839	0.001	0.076	0.037
Hodnota P BMC-H	0.943	0.066	$4,95 \cdot 10^{-14}$	0.082
Tahová zkouška	Max. síla LED	Max. síla VEN	Max. prodloužení LED	Max. prodloužení VEN
Hodnota P BMC vlastní	0.064	0.036	0.102	0.027
Hodnota P BMC-H	0.298	0.082	0.018	0.007

9.2. Tříbodový ohyb

Podmínky pro zkoušky ohybem pro studium mechanických vlastností materiálu byly nastaveny co nejlépe to bylo možné normě ČSN EN ISO 178 (640607) (Plasty – Stanovení ohybových vlastností).⁵⁸ Princip ohybové zkoušky je vysvětlen v kapitole 6.2. *Ohybová zkouška*. Všechny parametry ohybových zkoušek pro vylisovaná zkušební tělesa LED, VEN, LED-H a VEN-H jsou uvedeny v tabulce 19.

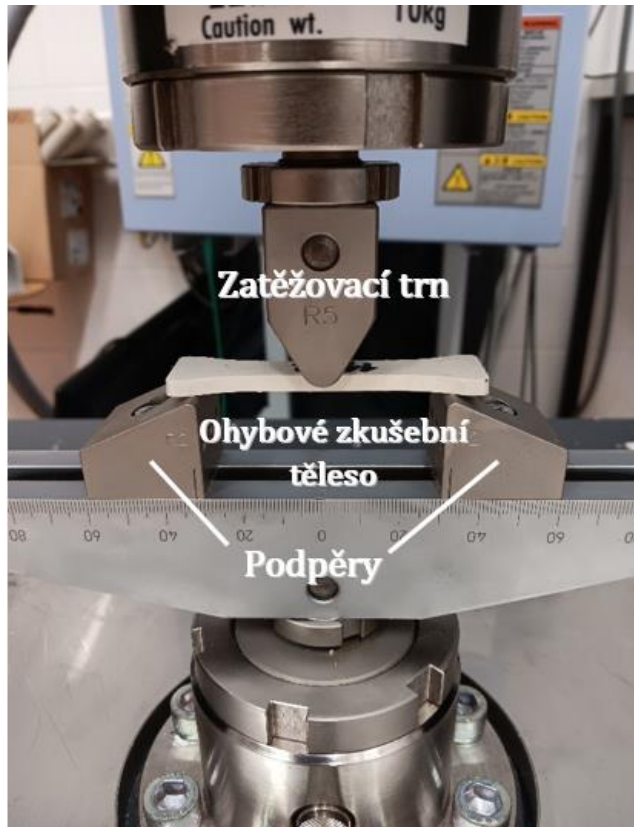
Tabulka 19 - Podmínky a charakteristika takové zkoušky.

Zkušební zařízení	Shimadzu AG-X Series 50kN
Testovací software	Trapezium X
Typ upínacího nástavce	Ohybový trn a nosné podpěry
Vzdálenost mezi nosníky	64 mm
Rychlost posuvu ostnu	1 mm/min
Rozměr zkušebních těles	80x10x4,2 mm
Klimatické podmínky laboratoře	Teplota 23,6 °C; vlhkost 51,2 %

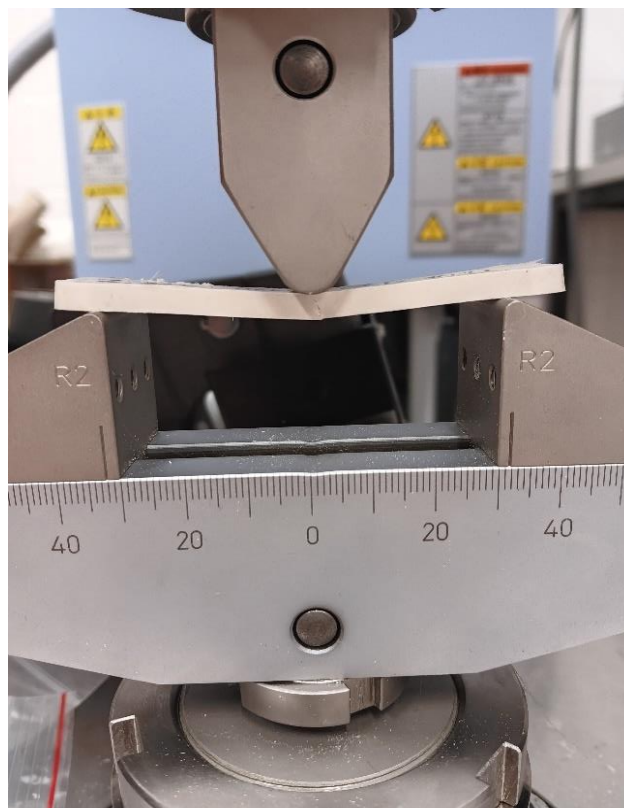
Po nasazení zkušebního tělesa na ohybový nosník (obr. 48), byl spuštěn v programu Trapezium X přednastavený program pro Three-point bend. (Tříbodový ohyb). Přepětí bylo u každé zkoušky ručně nastaveno na $10 \text{ N} \pm 0,05 \text{ N}$, tak aby zatěžovací trn byl před začátkem samotné zkoušky v kontaktu se středem vzorku. Test byl automaticky přerušen při prudkém poklesu napětí indikující lom zkušebního tělesa. Každé zkušební těleso bylo před vlastní zkouškou změřeno, aby jeho rozměry nepřesáhly toleranci 0,2 mm. Z měření byly vyhodnoceny průměrné hodnoty pro jednotlivé vzorky:

- Modul pružnosti v ohybu (Youngův modul) E [GPa]
- Maximální síla v ohybu F [N]
- Mez pevnosti v ohybu σ [MPa]
- Maximální prodloužení v ohybu ε [%]

Výsledné data jsou uvedena v tabulkách 20-29 a graficky vyhodnocena v grafech obr. 50-53.



Obr. 48 – Uchytení zkušební vzorku mezi nosník a ohybový trn.



Obr. 49 – Ukázka zkušební tělesa po ukončení ohybové zkoušky s viditelným lomem.

Výsledky:

Tabulka 20- Hodnoty modulu pružnosti v ohybu vlastní směsi BMC

Série zkušebních vzorků	Modulu pružnosti v ohybu [GPa] LED	směrodatná odchylka LED	Modulu pružnosti v ohybu [GPa] VEN	směrodatná odchylka VEN
0			2,29	0,07
1T	2,22	0,31	2,31	0,25
2T	2,14	0,28	2,26	0,27
3T	2,22	0,24	2,44	0,21
4T	2,27	0,18	2,54	0,14
5T	2,26	0,09	2,24	0,21
6T	1,77	0,26	1,99	0,25
2M	2,12	0,21	2,30	0,26

Tabulka 21- Hodnoty meze pevnosti v ohybu vlastní směsi BMC.

Série zkušebních vzorků	A Mez pevnosti v ohybu [MPa] LED	směrodatná odchylka LED	A Mez pevnosti v ohybu [MPa] VEN	směrodatná odchylka VEN
0			32,01	3,76
1T	29,74	2,66	28,89	5,07
2T	32,79	3,96	28,89	5,68
3T	33,98	9,44	34,27	3,23
4T	29,15	2,49	30,45	4,72
5T	40,28	8,36	40,76	9,50
6T	32,45	7,28	37,29	4,96
2M	40,66	6,34	43,12	9,17

Tabulka 22- Hodnoty maximální síly v ohybu vlastní směsi BMC.

Série zkušebních vzorků	Maximální síla v ohybu [N] LED	směrodatná odchylka LED	Maximální síla v ohybu [N] VEN	směrodatná odchylka VEN
0			155,92	25,27
1T	143,44	12,85	139,36	24,46
2T	158,14	19,12	149,29	27,40
3T	163,90	45,54	165,30	15,57
4T	142,14	13,01	142,84	19,48
5T	194,30	40,34	196,61	45,80
6T	156,51	35,10	179,87	23,94
2M	196,67	30,65	204,43	41,48

Tabulka 23– Hodnoty maximálního prodloužení v ohybu vlastní směsi BMC.

Série zkušebních vzorků	Maximální prodloužení v ohybu [%] LED	směrodatná odchylka LED	Maximální prodloužení v ohybu [%] VEN	směrodatná odchylka VEN
0			2,47	0,46
1T	1,93	0,27	1,96	0,43
2T	2,27	0,19	2,08	0,41
3T	2,32	0,69	2,22	0,32
4T	1,91	0,29	1,72	0,40
5T	2,73	0,55	2,59	0,55
6T	2,60	0,42	2,99	0,23
2M	2,33	0,23	2,81	0,44

Tabulka 24– Hodnoty modulu pružnosti v ohybu komerční směsi BMC-H.

Série zkušebních vzorků BMC-H	Modulu pružnosti v ohybu [GPa] LED	směrodatná odchylka LED	Modulu pružnosti v ohybu [GPa] VEN	směrodatná odchylka VEN
4T			2,36	0,18
5T	2,57	0,75	2,69	0,15
6T	2,86	0,13	2,81	0,27
7T	3,06	0,66	2,95	0,13
8T	2,89	0,32	2,87	0,29
2M	3,05	0,24	2,87	0,36

Tabulka 25 – Hodnoty maximální síly v ohybu komerční směsi BMC-H.

Série zkušebních vzorků BMC-H	Maximální síla v tahu [N] LED	směrodatná odchylka LED	Maximální síla v tahu [N] VEN	směrodatná odchylka VEN
4T			181,75	63,85
5T	217,29	61,09	140,31	22,37
6T	195,42	30,72	171,77	38,70
7T	183,42	67,02	188,86	39,00
8T	164,13	62,94	211,38	55,73
2M	175,46	22,09	183,53	52,21

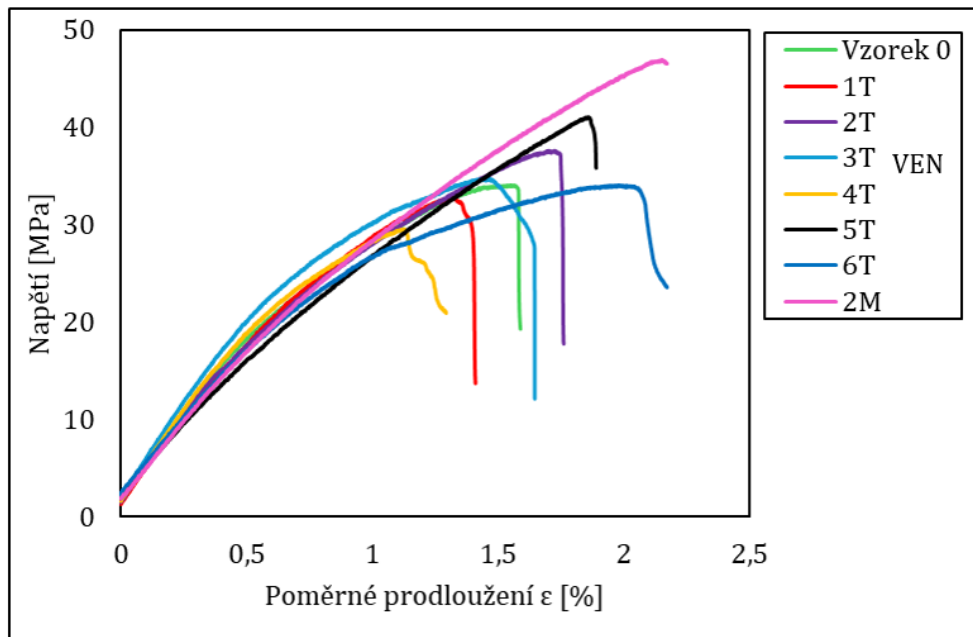
Tabulka 26 – Hodnoty meze pevnosti v ohybu komerční směsi BMC-H.

Série zkušebních vzorků BMC-H	Mez pevnosti v ohybu [MPa] LED	směrodatná odchylka LED	Mez pevnosti v ohybu [MPa] VEN	směrodatná odchylka VEN
4T			38,17	13,09
5T	55,20	16,11	29,09	4,63
6T	41,35	8,17	32,82	13,59
7T	38,03	13,89	39,15	8,08
8T	34,03	13,04	46,91	17,17
2M	36,38	4,58	38,05	10,82

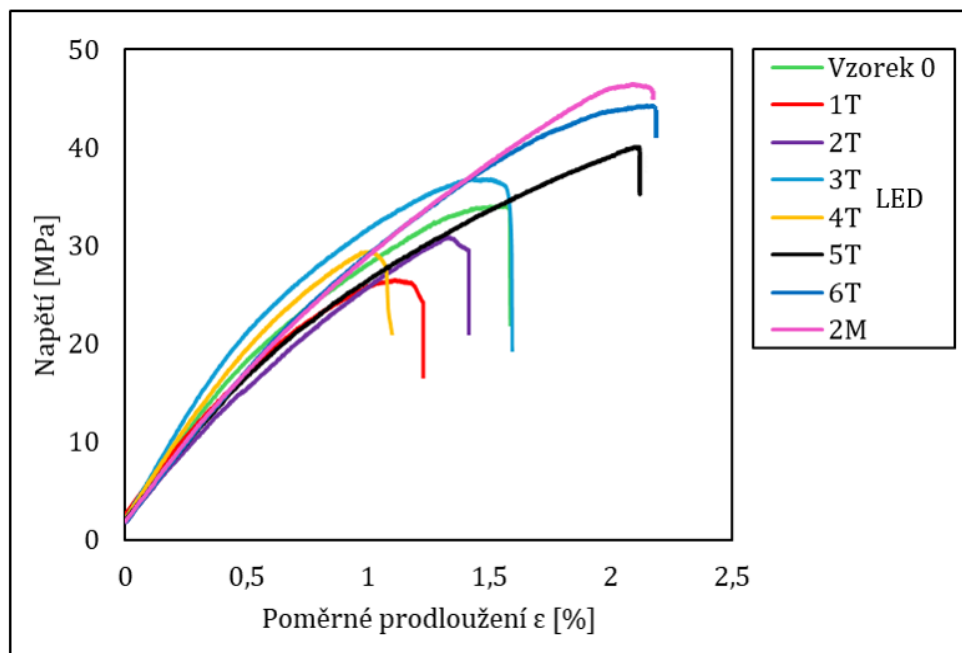
Tabulka 27 – Hodnoty maximálního prodloužení v ohybu komerční směsi BMC-H.

Série zkušebních vzorků BMC-H	Maximální prodloužení v tahu [%] LED	směrodatná odchylka LED	Maximální prodloužení v tahu [%] VEN	směrodatná odchylka VEN
4T			2,47	0,83
5T	1,69	0,15	1,74	0,42
6T	2,23	0,63	1,64	0,79
7T	1,64	0,96	2,02	0,66
8T	1,46	0,62	2,07	1,24
2M	1,56	0,32	1,95	0,70

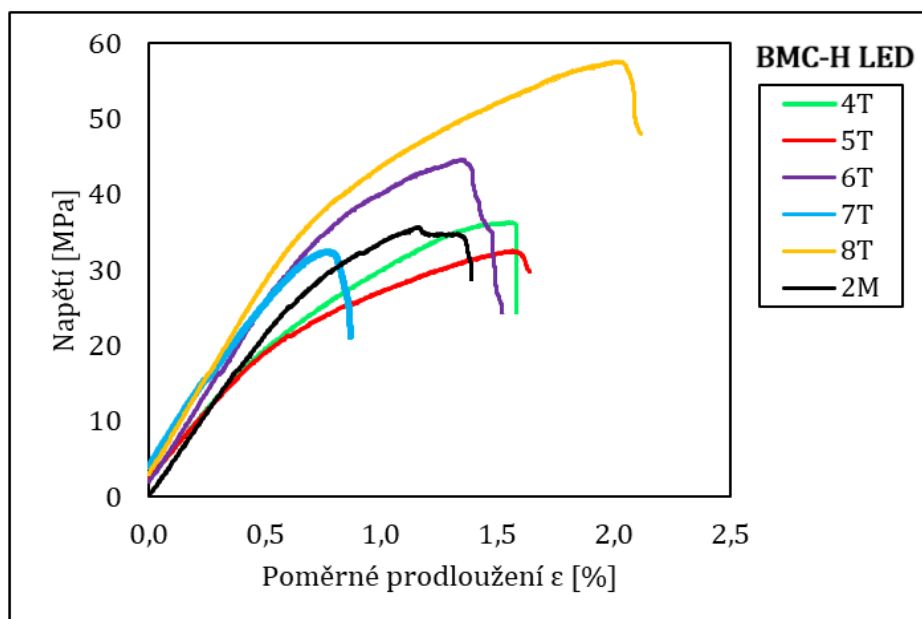
Vyhodnocení:



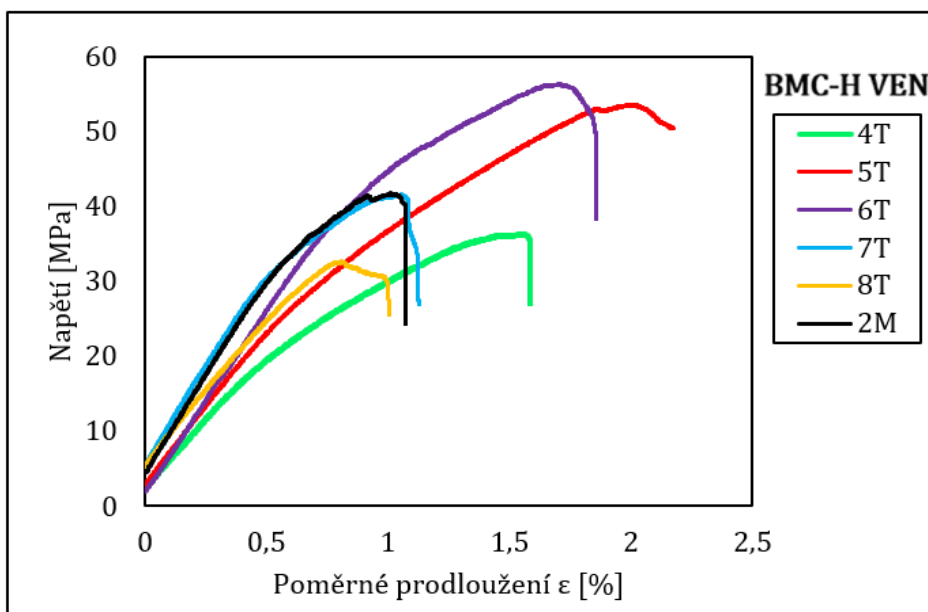
Obr. 50 – Deformační ohybové křivky vybraných vzorků VEN.



Obr. 51 – Deformační ohybové křivky vybraných vzorků LED.



Obr. 52 – Deformační ohybové křivky vybraných vzorků LED-H.



Obr. 53 – Deformační ohybové křivky vybraných vzorků VEN-H

Z měření ohybových zkoušek bylo zjištěno, že vzorky VEN měly o 7,8 % větší modul pružnosti než vzorky LED. Průměrné rozdíly mezi mezí pevnosti, maximální silou a prodloužením v ohybu u vzorků vlastního BMC LED i VEN nepřesáhli 4 % a hodnoty vzorků VEN převyšovaly LED.

Ohybové křivky vybraných vzorků vždy z určitého stádia zrání (obr. 50-51) mají hladký průběh až do lomu. Ohybové namáhání vlastní směsi BMC a komerční BMC-H má shodný průběh (obr. 52-53).

Pro porovnání vlastní BMC směsi s komerční směsí BMC-H byly srovnány vždy vzorky LED vs LED-H a VEN vs VEN-H, protože nebylo možné zajistit měření stejných stádií zrání. Modul pružnosti byl v průměru větší u LED-H o 23,5 % a VEN-H větší o 19,4 %. Mez pevnosti byla větší u LED-H o 16,8 % a u VEN-H větší o 8,3 %. Maximální síla v ohybu byla větší u LED-H o 11,8 % a u BMC-H VEN větší o 6,2 %. Maximální ohybové prodloužení bylo menší u VEN-H a to o 14,5 % a u LED-H o 25,2 %. Z měření jasně vyplývá, že komerční směs BMC-H lépe odolává ohybovému namáhání.

Výsledné hodnoty třibodového ohybu byly podrobeny analýzou rozptylu ANOVA (jednofaktorová) na hladině významnosti $\alpha=0,05$. U všech vzorků VEN vlastní BMC směsi existují statisticky významné rozdíly, což značí časovou nestabilitu. Vzorky LED nevykazovali statisticky významný rozdíl jen v modulu pružnosti. U komerční směsi BMC-H naopak vzorky LED ani VEN nevykazovaly významné statistické rozdíly.

Tabulka 28 – Výsledky testu ANOVA pro tahovou zkoušku s hladinou významnosti $\alpha=0,05$.

Ohybová zkouška	Modul pružnosti LED	Modul pružnosti VEN	Mez pevnosti LED	Mez pevnosti VEN
Hodnota P BMC	0.355	0.017	0.002	0.002
Hodnota P BMC-H	0.399	0.623	0.060	0.191
Ohybová zkouška	Max. síla LED	Max. síla VEN	Max. prodloužení LED	Max. prodloužení VEN
Hodnota P BMC	0.017	0.002	0.012	$0.037 \cdot 10^{-3}$
Hodnota P BMC-H	0.474	0.109	0.218	0.881

9.3.Reologické měření

Reologická měření byla provedena na rotačním reometru TA Instruments Discovery HR 20 a výsledky byly analyzovány v programu TRIOS. Na analytických vahách byl navážen vzorek o hmotnosti $0,6 \pm 0,05$ g. Ihned poté byl umístěn do středu spodní desky. Z důvodu nepoškození přístrojového vybavení byl reometr opatřen identickým nástavcem z nerezové oceli, aby nedošlo vlivem vytvrzení BMC k přilnutí na povrch aparatury a nehrozilo poškození. Celá aparatura byla zapouzdřena teflonovým krytem pro termální izolaci a zabránění úniku styrenu (obr. 54, vpravo). V programu TRIOS byla spuštěna horní posuvná hlava s deskovou geometrií a nastavenou konečnou mezerou mezi deskami 1,5 mm (gap – vzorkový prostor), tak aby byl vzorek rovnoměrně rozprostřen po celé ploše.

Tabulka 29 –přístrojové vybavení a parametry reometrie.

Reometr	TA Instruments Discovery HR 20
Software	TRIOS
Geometrie – deskový nástavec	20 mm
Vzorkový prostor (Gap)	1,5 mm
Dávkování vzorku	$0,6 \text{ g} \pm 0,05\text{g}$
Teplota měření	25 °C
Příslušenství	teflonový izolační kryt
klimatické podmínky	23,0 °C 48,6% vlhkost
Oscilační amplituda – Strain sweep	G' , G'' , $\tan(\delta)$, LVR, η^*
Teplotní rampa	G' , G'' , η^* , $\tan(\delta)$, vytvrzování



Obr. 54 – Vzorek nevytvrzeného BMC v gap1,5 mm (vlevo). Měření vzorku pomocí přístroje TA Instruments HR 20 pod teflonovým krytem (vpravo).

Oscilační amplituda-Sweep Strain

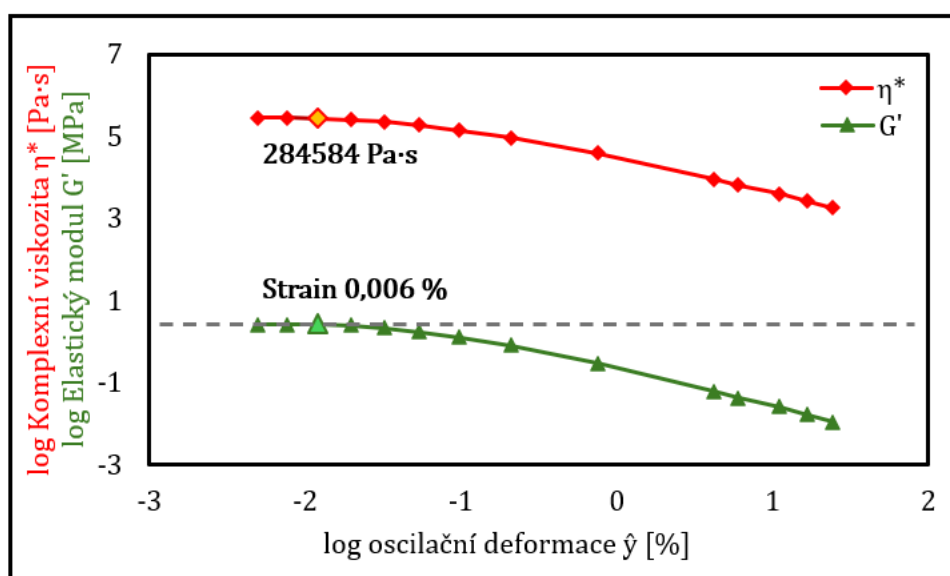
Pro změření LVR a zvolení odpovídající smykové deformace (sweep strain) byl pro přesnost každý vzorek změřen dvakrát v režimu oscilační amplitudy – sweep strain. Toto měření bylo provedeno při konstantní teplotě 25 °C a konstantní frekvenci 10 rad/s v rozmezí deformace neboli strain 0,001-2 %. Z křivky elastického modulu byla zvolena vhodná hodnota strain – hodnota uprostřed lineární oblasti (plata) LVR 0,006 % (pro BMC-H strain 0,005 %). Ze zvolené hodnoty strain byla odečtena i komplexní viskozita a následně byla tato hodnota smykového napětí aplikována pro měření teplotní rampy. Doba měření sweep strain činila 15 min s 2 min temperací.

Teplotní rampa

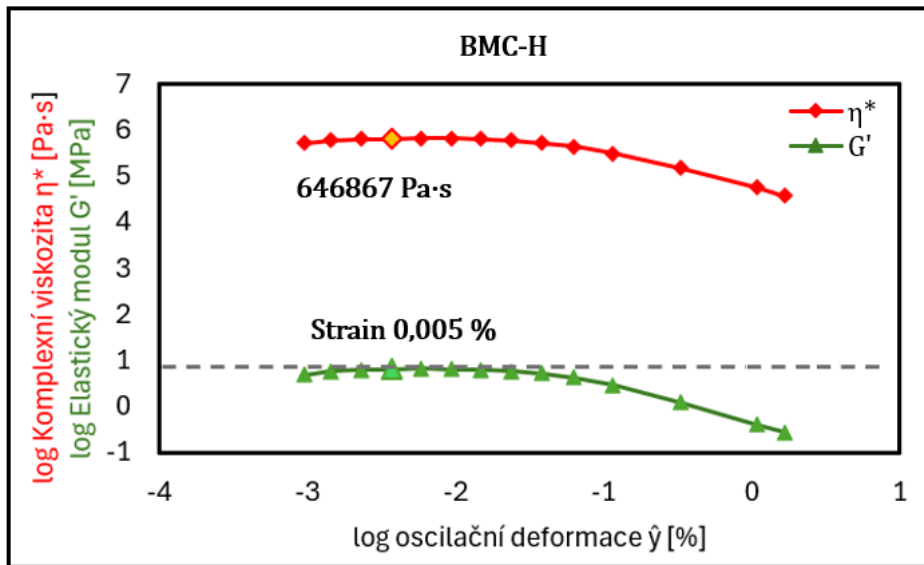
Pro teplotní rampu byla stanovena hodnota strain z plata LVR tedy 0,006 %, frekvence byla 10 rad/s a teplotní rozmezí 18 °C-180 °C. Doba temperace činila 5 min a samotné měření 35 min. Zaznamenány byly hodnoty komplexní viskozity η^* při 25°C.

V následujících tabulkách 31-34 jsou uvedeny průměrné hodnoty komplexní viskozity pro jednotlivé fáze zrání a podmínky skladování jak pro materiál vlastní BMC, tak i komerční BMC-H. Na obr. 55-56 je znázorněno měření Oscilační amplitudy – strain sweep pro zjištění LVR a odečtení hodnoty strain a komplexní viskozity. Nutno poznamenat, že tato hodnota byla stále stejná v čase pro všechny vzorky vlastní BMC směsi nezávisle na podmínkách skladování. Pro komerční BMC-H byl tento trend stejný s hodnotou strain 0,005 %.

Výsledky:



Obr. 55 – Určení LVR z plata elastického modulu a výběr smykového napětí pro odečet viskozity pro vlastní vzorky BMC Vzorek 0.



Obr. 56 – Určení LVR z plata elastického modulu a výběr smykového napětí pro odečet viskozity pro komerční vzorky BMC-H vzorek 4T.

Tabulka 31–Naměřené hodnoty komplexní viskozity vlastní směsi BMC LED pro jednotlivá reologická měření.

Vlastní směs BMC-LED			
Zrání BMC	Měření	komplexní viskozita η^* [Pa·s]	průměr η^* [Pa·s]
Vzorek 0	strain sweep	299448	320174
	strain sweep	284584	
	Temperature ramp	376491	
2 dny	strain sweep	252893	321929
	strain sweep	341784	
	Temperature ramp	371111	
1 týden	strain sweep	523324	531993
	strain sweep	496298	
	Temperature ramp	576356	
2 týdny	strain sweep	401153	520185
	strain sweep	463809	
	Temperature ramp	695593	
3 týdny	strain sweep	809187	760937
	strain sweep	835662	
	Temperature ramp	637962	
4 týdny	strain sweep	417907	581290
	strain sweep	585463	
	Temperature ramp	740499	
5 týdnů	strain sweep	401003	412814
	strain sweep	423120	
	Temperature ramp	414319	
6 týdnů	strain sweep	527527	510578
	strain sweep	573492	
	Temperature ramp	430714	
2 měsíce	strain sweep	481481	439529
	strain sweep	531991	
	Temperature ramp	305116	

Tabulka 32 – Naměřené hodnoty komplexní viskozity vlastní směsi BMC VEN pro jednotlivá reologická měření.

Vlastní směs BMC-VEN			
Zrání BMC	Měření	komplexní viskozita η^* [Pa·s]	průměr η^* [Pa·s]
Vzorek 0	strain sweep	299448	318381
	strain sweep	284584	
	Temperature ramp	371111	
2 dny	strain sweep	586872	649403
	strain sweep	813721	
	Temperature ramp	547615	
1 týden	strain sweep	759801	610762
	strain sweep	721636	
	Temperature ramp	350848	
2 týdny	strain sweep	453521	370165
	strain sweep	366090	
	Temperature ramp	290883	
3 týdny	strain sweep	710989	702139
	strain sweep	870088	
	Temperature ramp	525339	
4 týdny	strain sweep	803063	675240
	strain sweep	788587	
	Temperature ramp	434069	
5 týdnů	strain sweep	691227	612872
	strain sweep	665500	
	Temperature ramp	481888	
6 týdnů	strain sweep	505584	429896
	strain sweep	460456	
	Temperature ramp	323648	
2 měsíce	strain sweep	814862	671394
	strain sweep	736875	
	Temperature ramp	462446	

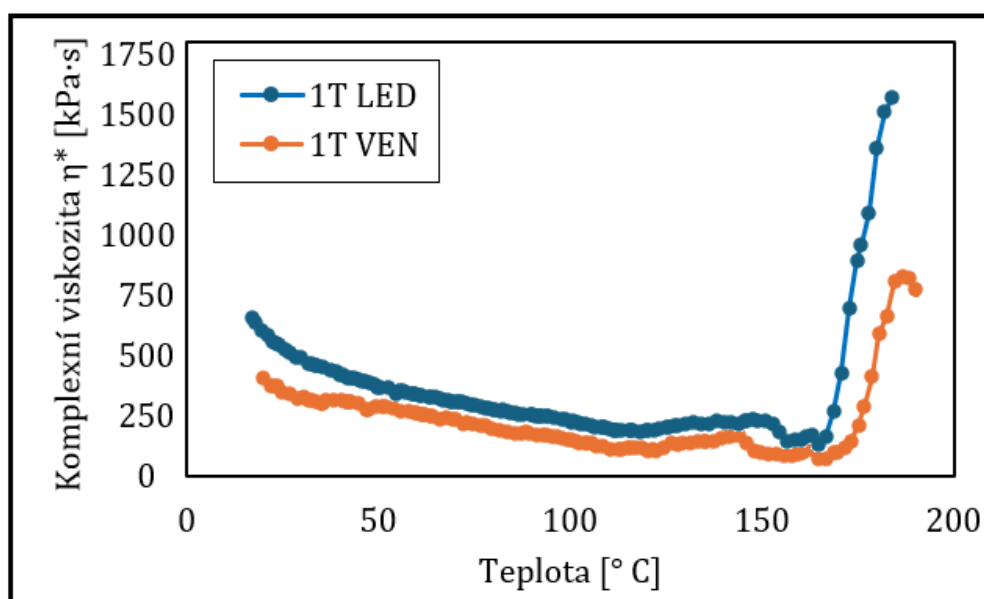
Tabulka 33–Naměřené hodnoty komplexní viskozity komerční směsi BMC LED pro jednotlivá reologická měření

Komerční směs BMC-H-LED			
Stáří od výroby	Měření	komplexní viskozita η^* [Pa·s]	průměr η^* [Pa·s]
4 Týdny	strain sweep	646867	797622
	strain sweep	1007360	
	Temperature ramp	738640	
5 Týdnů	strain sweep	730118	739729
	strain sweep	632025	
	Temperature ramp	857043	
6 Týdnů	strain sweep	1007300	798269
	strain sweep	648867	
	Temperature ramp	738640	
7 Týdnů	strain sweep	825279	758754
	strain sweep	997075	
	Temperature ramp	453908	
8 Týdnů	strain sweep	651384	597801
	strain sweep	610371	
	Temperature ramp	531647	

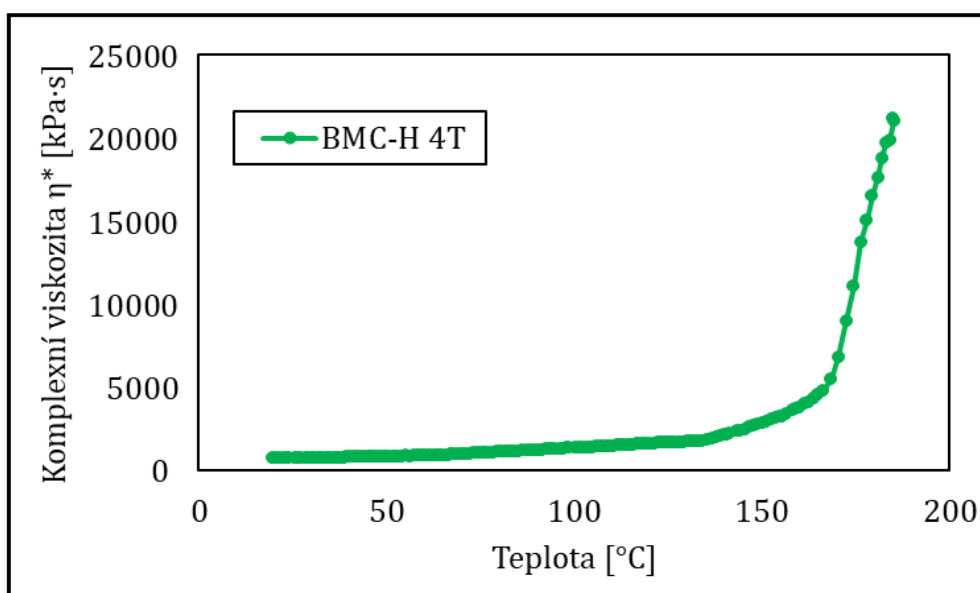
Tabulka 34 –Naměřené hodnoty komplexní viskozity komerční směsi BMC LED pro jednotlivá reologická měření

Komerční směs BMC-H-VEN			
Stáří od výroby	Měření	komplexní viskozita η^* [Pa·s]	průměr η^* [Pa·s]
4 Týdny	strain sweep	646867	797622
	strain sweep	1007360	
	Temperature ramp	738640	
5 Týdnů	strain sweep	718702	764458
	strain sweep	836967	
	Temperature ramp	737705	
6 Týdnů	strain sweep	1061060	922813
	strain sweep	1038990	
	Temperature ramp	668390	
7 Týdnů	strain sweep	1124400	797779
	strain sweep	924352	
	Temperature ramp	344584	
8 Týdnů	strain sweep	524363	577313
	strain sweep	629328	
	Temperature ramp	578247	

Vyhodnocení:



Obr 57 - Teplotní rampa vlastní směsi BMC 1T LED a 1T VEN.



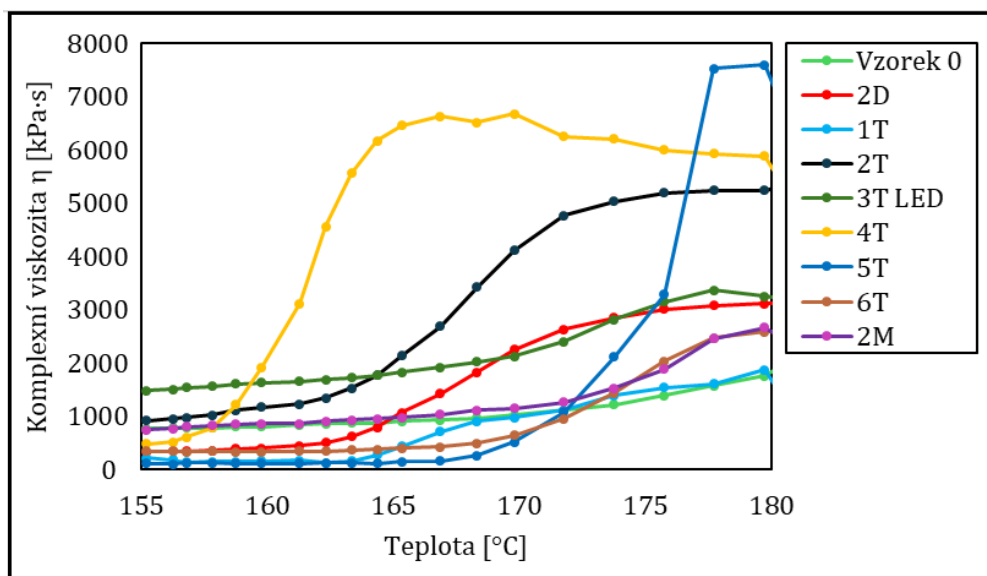
Obr. 58 - Teplotní rampa vlastní směsi BMC 4T.

Celý proces oscilačního měření teplotní rampy i s porovnáním vytvrzovacích křivek vzorku 1T LED a 1T VEN zobrazuje obr. 57. Teplotní rampy vlastní směsi BMC a BMC-H dokládají, jak byly tyto dva vzorky odlišné, zatímco vlastní BMC vykazovala s nárůstem teploty pod smykovým namáháním snížení viskozity, BMC-H pozvolna rostla. Vytvrzovací křivka se liší počáteční teplotou, ale má velmi podobný průběh.

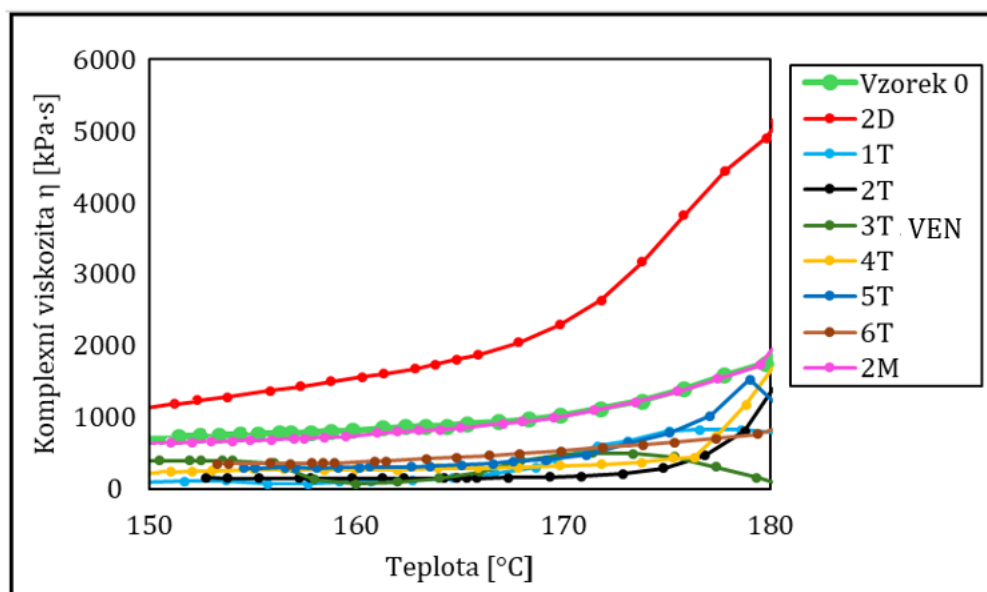
Po druhém dni od uhnětení BMC směsi byl sledován 50,4% nárůst komplexní viskozity u vzorků VEN oproti LED. Po týdnu tento rozdíl činil 12,9 %. Vzorky LED vykazovaly stabilní nárůst komplexní viskozity do třetího

týdne, kdy dosahovaly nejvyšší viskozity. Poté nastal opět pokles viskozity až do druhého měsíce v průměru o 19,5 % za týden. U vzorků Ven tento pokles od třetího týdne činil 14,3 %. V průměru vzorky VEN měly vyšší viskozitu o 13,6 % oproti vzorkům LED. Oba vzorky dosahovaly nejvyšších viskozit ve třetím týdnu zrání 760937 Pa·s LED a 702139 Pa·s VEN.

Vzorky komerční směsi BMC-H vykazovaly stabilní mírný nárůst viskozity. U vzorků BMC-H LED byl sledován mírný pokles vzrůstu viskozity v průměru o 11 %. BMC-H byla již hotová směs pro průmyslové účely, tak nebylo možné sledovat proces zrání. Posloužila tudíž pouze jako srovnávací vzorek pro materiálové zkoušky. Zvýšení komplexní viskozity v čase vzorků BMC-H sleduje pouze stárnutí směsi, tudíž pro srovnání vlivu zrání nelze využít.



Obr. 59 – Vytvrzovací křivka vlastní směsi BMC LED.



Obr. 60 – Vytvrzovací křivka vlastní směsi BMC LED.

Křivky vytvrzování vykazovaly velmi odlišné průběhy, to svědčí o možné závislosti vytvrzovacích reakcí na jednotlivých stádiích zrání a teplotě skladování. Hodnoty časů a viskozit vytvrzovací křivky v rozmezí 150-180 °C (obr. 59-60) byly využity pro výpočet parametrů kinetiky vytvrzování. Data byla analyzována pomocí logistického růstového modelu, což je matematický model používaný k popisu procesů, kde se rychlost změny určité proměnné (např. viskozity) mění v závislosti na čase.⁵⁹ Rovnice logistického modelu má tvar:

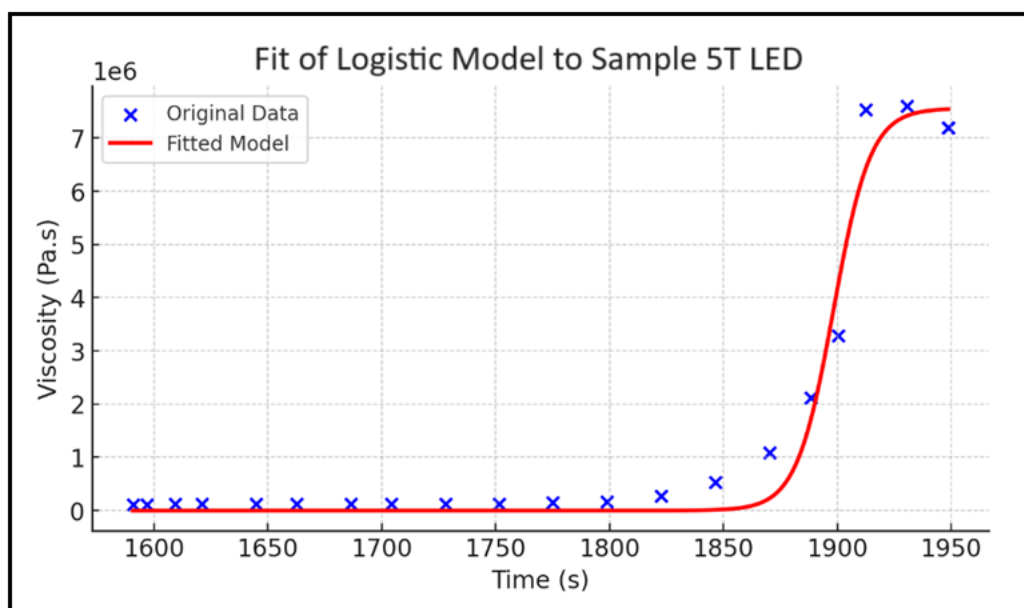
$$V(t) = \frac{a}{1 + e^{-\frac{t-x_0}{b}}} \quad (11)$$

V je viskozita v čase t , a je asymptotická maximální viskozita, tedy horní hranice, ke které viskozita asymptoticky směřuje. x_0 je časový bod inflexe, kdy je dosaženo poloviny maximální viskozity. Tento bod reprezentuje střední bod procesu, kdy začíná viskozita rychle stoupat k své maximální hodnotě a b je parametr ovlivňující šířku růstu křivky. Vyšší hodnoty b znamenají, že křivka rychleji dosahuje svého maxima, zatímco nižší hodnoty způsobí, že křivka roste pomaleji.⁵⁹

Data kinetických křivek získaných vytvrzovací reakcí při měření teplotní rampy na reometru TA Instruments HR 20 byla fitována na model (11) metodou nelineární regresivní analýzy (obr. 61). Pro fitování experimentálních dat bylo použito analytického nástroje ChatGPT 4. Jednotlivé parametry a , x_0 a b jsou uvedeny v tabulce 35.

Tabulka 35 – Parametry kinetiky vytvrzování vlastní směsi BMC

BMC LED	a	x_0	b	BMC VEN	a	x_0	b
Vzorek 0	1864730	1885,78	0,0343	Vzorek 0	1897300	1887,82	0,0337
2D LED	3130960	1814,03	0,0282	2D VEN	5177870	1856,30	0,0278
1T LED	1893910	1842,73	0,0243	1T VEN	879949	1851,23	0,0341
2T LED	5274890	1806,82	0,0281	2T VEN	1419590	1926,55	0,0965
3T LED	3399990	1854,13	0,0292	3T VEN	444107	1798,65	0,0758
4T LED	5627940	1681,35	0,0584	4T VEN	2073610	1900,71	4,3496
5T LED	7600950	1898,99	0,1310	5T VEN	1598860	1906,55	0,0713
6T LED	2586930	1884,75	0,0699	6T VEN	829490	1863,66	0,0216
2M LED	2674970	1887,14	0,0489	2M VEN	1959300	1886,59	0,0294



Obr. 61 – Data závislosti viskozity na čase s fitovaným modelem pro data 5T LED vlastní směsi BMC.

BMC LED

Vzorek 0 vykazoval nejnižší parametr a , tedy maximální viskozitu a zároveň nižší parametr x_0 , tedy rychlost v polovině nejvyšší viskozity i nižší parametr b , který svědčí o pomalejším nárůstu viskozity, tedy vytvrzení. Vzorky 2D LED, 1T LED, 2T LED a 3T LED měly střední až vyšší hodnoty a a zároveň nízké hodnoty b , což svědčí o pomalém vytvrzení do středně vysokých viskozit. Vzorky 4T LED, 5T LED, 6T LED a 2M LED vykazovaly rychlejší proces vytvrzování s dosáhnutím vyšších maximálních viskozit.

BMC VEN

U vzorků VEN byly rychlosti a maximální viskozity více variabilní. Nejvyšší maximální viskozity s nejpomalejším vytvrzením dosahoval vzorek 2D VEN. Vzorky 1T VEN, 3T VEN a 6T VEN dosahovaly nejnižších hodnot maximální viskozity různou rychlostí. Vzorky 2D VEN, 4T VEN, 5T VEN a 2M VEN dosahovaly středně vysokých hodnot viskozity. Vzorky 6T VEN a 2M VEN se vytvrzovaly pomaleji, zatímco 2T VEN 3T VEN 4T VEN 5T VEN zaznamenaly rychlejší vytvrzení.

Porovnání LED vs VEN

Vzorky LED obecně dosahovaly vyšších hodnot maximální viskozity při vytvrzování v pomalejších časech a také dosahovali větší stability kinetických parametrů pro jednotlivá stádia zrání než vzorky VEN. Vzorky LED měly často nižší hodnoty x_0 , což značí, že rychleji reagovaly na začátku vytvrzovacího procesu.

9.4.DSC Analýza

DSC analýza nevytvrzeného materiálu BMC a BMC-H byla provedena na přístroji TA Instruments DSC 250 a data byla analyzována v programu TRIOS. Vzorky byly naváženy na analytických vahách a zalisovány do hliníkových kelímků (T-zero Al pan viz obr. 62) pro měření. Teplotní rozsah měření byl 30-250 °C při teplotní rampě 10°/min s izotermní temperací 1 min na počáteční a konečné teplotě. Vyhodnocením je porovnání exotermních píků vytvrzovací reakce BMC a BMC-H (obr. 64-68) a také jejich entalpií pro jednotlivá stádia zrání a podmínky skladování. Hodnoty entalpie byly vyhodnoceny z plochy exotermního píku v programu TRIOS a jsou uvedeny v tabulkách 36-37.



Obr. 62–T-zero Al pan uvnitř pícky TA Instruments DSC 250



Obr. 63– TA Instruments DSC 250

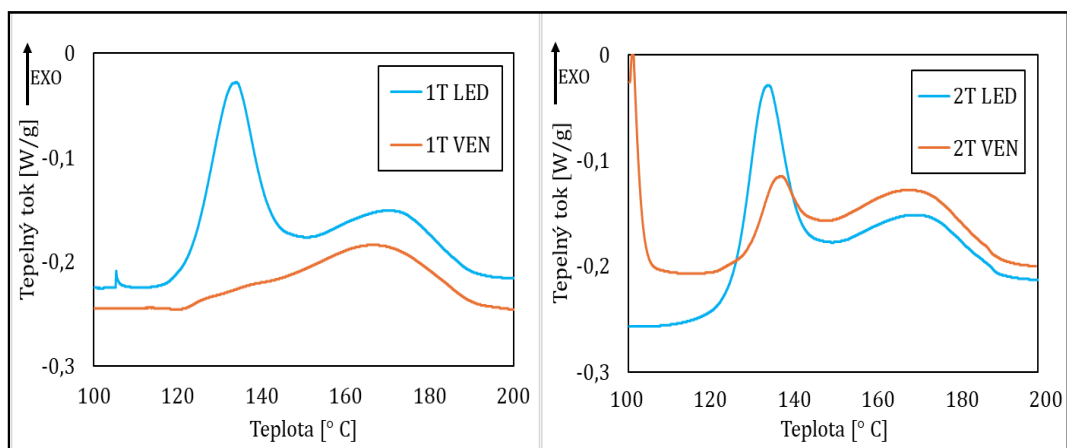
Výsledky:

Tabulka 36 – Naměřené hodnoty DSC analýzy vzorků vlastní směsi BMC.

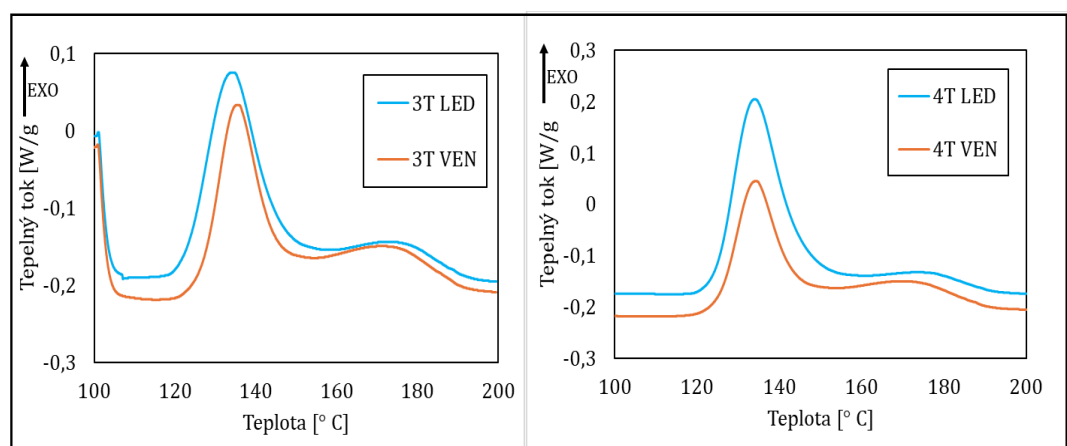
DSC-BMC-LED				
Vzorek	poč. T vytvrzování [°C]	T max. pík 1 [°C]	T max. pík 2 [°C]	Entalpie [J/g]
1T	122,44	133,81	168,83	29,31
2T	125,15	134,11	169,8	30,87
3T	121,18	133,13	172,32	31,83
4T	124,46	134,29	175,48	39,51
5T	123,62	133,90	171,84	37,19
6T	125,10	135,12	167,17	21,69
DSC-BMC-VEN				
Vzorek	poč. T vytvrzování [°C]	T max. pík 1 [°C]	T max. pík 2 [°C]	Entalpie [J/g]
1T	121,98	138,8	166,63	13,30
2T	127,06	135,84	167,49	19,536
3T	124,97	134,21	170,01	29,52
4T	125,22	134,29	170,55	31,45
5T	126,84	136,26	167,86	25,601
6T	125,64	135,58	166,84	24,014

Tabulka 37 – Naměřené hodnoty DSC analýzy vzorků komerční směsi BMC-H.

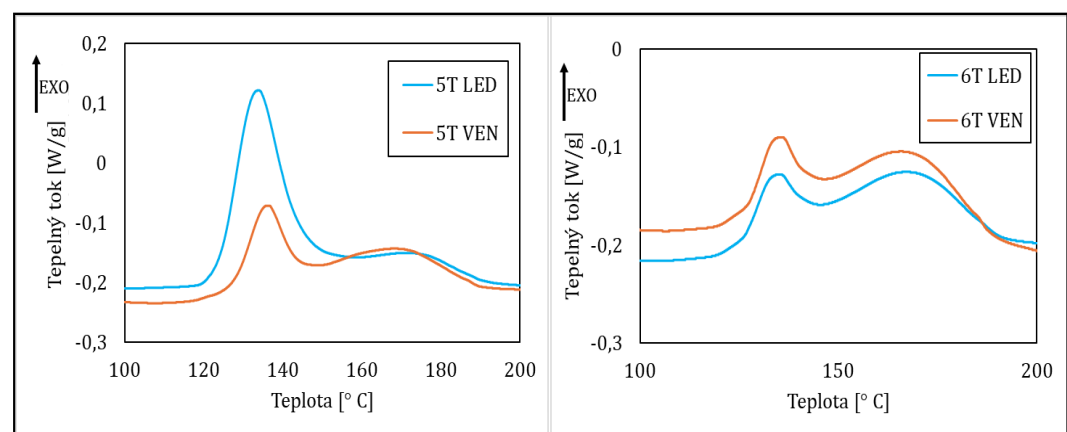
DSC-BMC-H-LED				
Vzorek	poč. T vytvrzování [°C]	T max. pík 1 [°C]	T max. pík 2 [°C]	Entalpie [J/g]
5T	123,72	137,41	155,29	7,7179
6T	122,63	132,76	160,22	17,641
7T	121,9	129,3	158,1	27,587
8T	122,63	129,45	159,27	26,082
DSC-BMC-H-VEN				
vzorek	poč. T vytvrzování [°C]	T max. pík 1 [°C]	T max. pík 2 [°C]	Entalpie [J/g]
5T	127,06	135,84	167,49	19,536
6T	122,39	138,56	150,79	9,3979
7T	121,58	128,99	152,18	22,27
8T	121,15	127,85	159,54	26,062



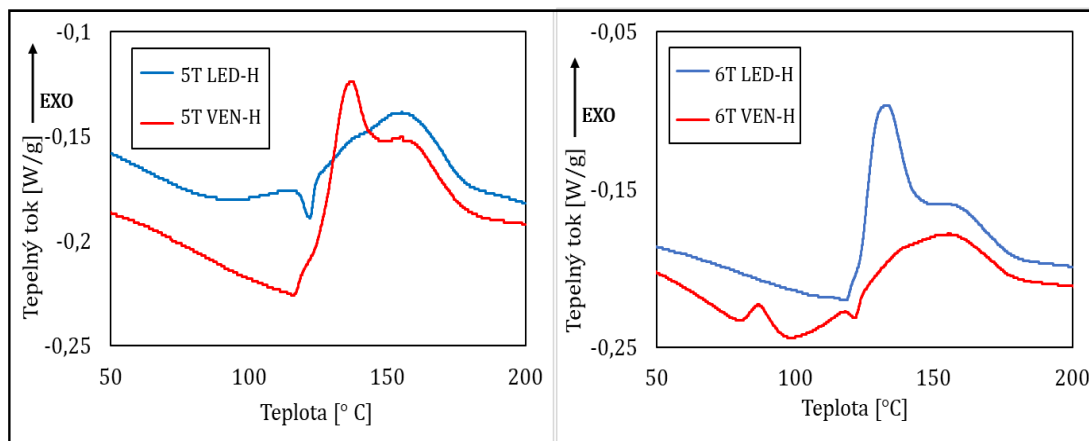
Obr. 64 – Překryv exotermních píků vlastní směsi BMC LED a VEN 1T(vlevo). LED a VEN 2T (vpravo).



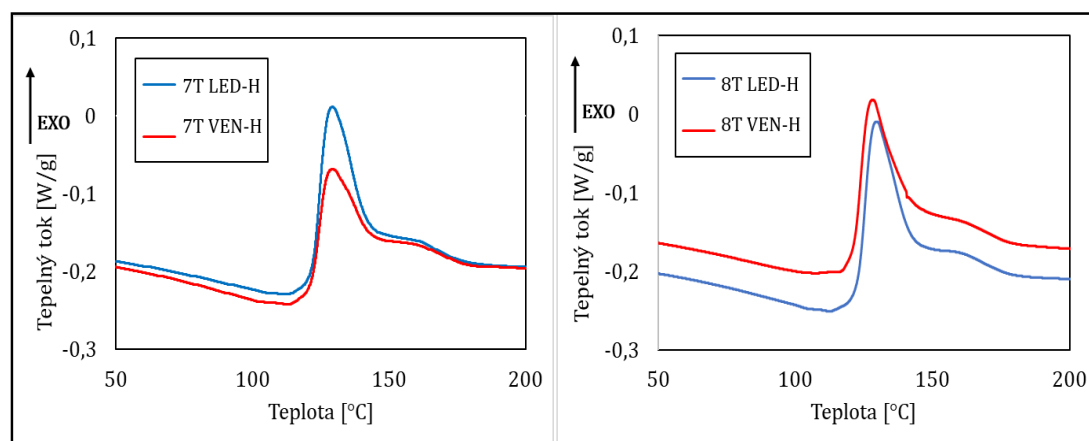
Obr. 65 – Překryv exotermních píků vlastní směsi BMC LED a VEN 3T(vlevo). LED a VEN 4T (vpravo).



Obr. 66 – Překryv exotermních píků vlastní směsi BMC LED a VEN 3T(vlevo). LED a VEN 4T (vpravo).



Obr. 67 – Překryv exotermních píků komerční směsi BMC-H LED a VEN 5T (vlevo). LED a VEN 6T (vpravo).



Obr. 68 – Překryv exotermních píků vlastní směsi BMC-H LED a VEN 7T (vlevo). LED a VEN 8T (vpravo).

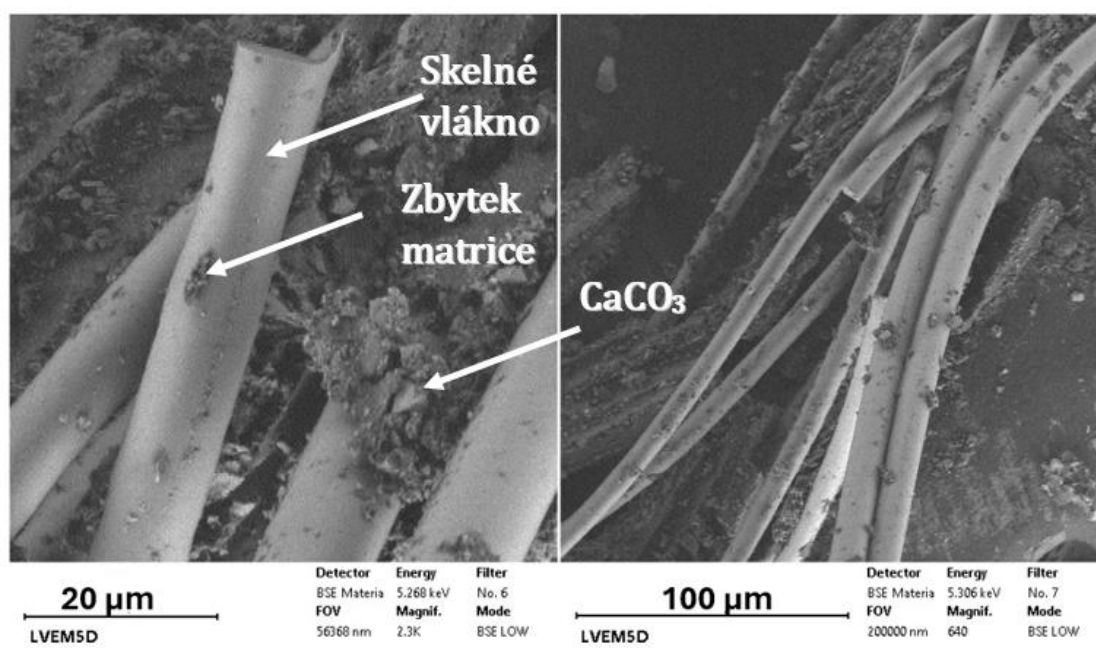
DSC analýza ukázala vytvrzovací proces ve formě exotermního tepla vydaného vzorkem neboli entalpii ukazuje tabulka 28 a 29. Celková entalpie byla v průměru o 7,8 J/g vyšší u vzorků LED, tedy uskladněných při teplotě 8 °C a zároveň časově stabilnější. Vyšší uvolnění tepla během procesu vytvrzování termosetu je spojeno s vyšším stupněm vytvrzení. Vzorky LED také vykazovaly časovou stabilitu entalpie (Obr. 64-66). Naopak u vzorků VEN byl časový nárůst skokový. V obou případech LED i VEN byl sledován časový nárůst a pokles maximální entalpie, přičemž v obou případech nejvyšších hodnot vzorky dosahovaly ve čtvrtém týdnu zrání. V grafu termogramu můžeme pozorovat dva exotermní píky. J. M. Godoy⁶⁰ předpokládá, že tyto píky reprezentují dvě nezávislé vytvrzovací reakce. Závěry studie naznačují, že první pík je přičítán polymerizaci iniciované peroxidem (TBPB), zatímco druhý pík je spojen s polymerizací iniciovanou termální dekompozicí peroxidu při vyšších teplotách a autokatalytickému procesu. Tyto závěry odpovídají i počáteční teplotě vytvrzování SMC/BMC peroxidem TBPB od teploty 120 °C s rozsahem píku 130-

160 °C a s maximální teplotou píku okolo 170°. Vzorky LED vykazovaly stabilní první pík s poklesem v šestém týdnu stejně jako vzorky VEN, které ale měly první pík slabší a časově proměnlivý.

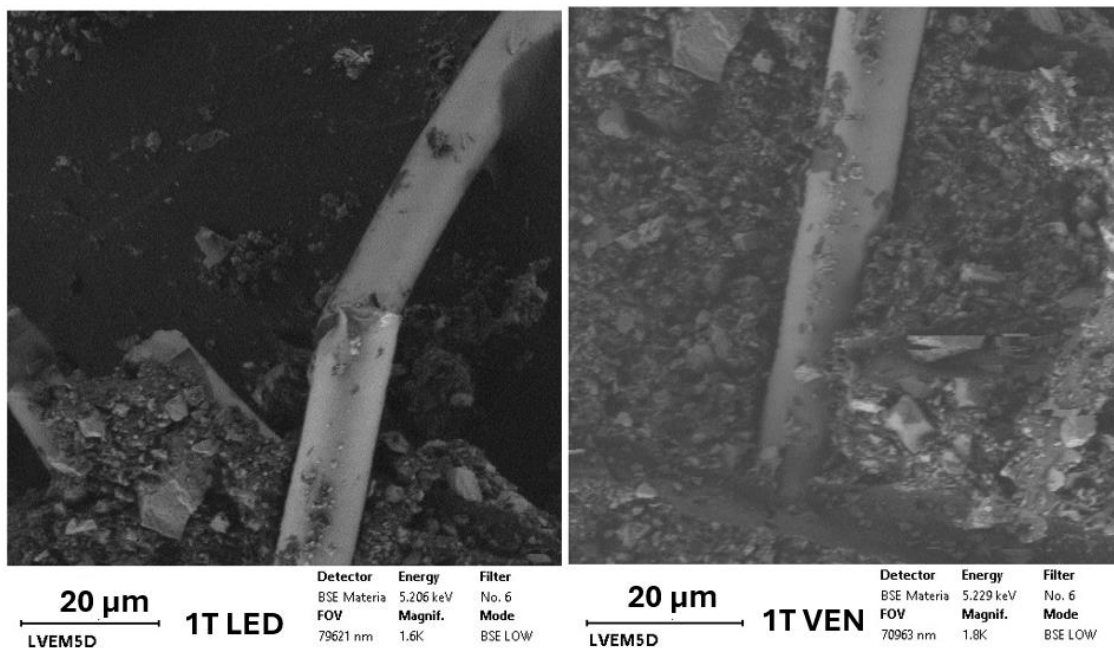
U vlastní směsi BMC bylo možné sledovat proměnlivost entalpie pro jednotlivá stádia zrání a v závislost na teplotě skladování. BMC-H byla již hotová uzralá směs, tudíž hodnoty, které byly sledovány odpovídali stárnutí této směsi v závislosti na teplotě skladování. U vzorků led byla zaznamenána stabilita exotermního píku a vytvrzovací entalpie. Vzorky VEN vykazovali nárůst exotermního píku a vytvrzovací entalpie v čase.

9.5. Elektronová mikroskopie

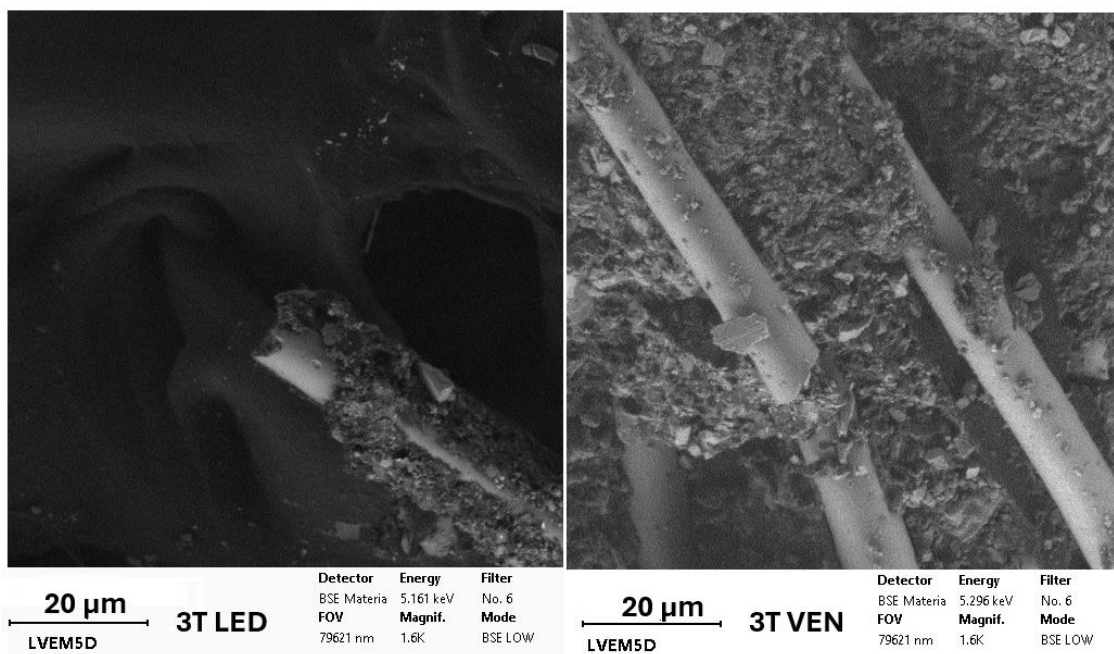
Vzorky byly odebrány zlomu zkušebních těles pro tahovou zkoušku (dogbone) po ukončení samotné zkoušky. Vybrány byly vzorky vytvrzené směsi vzorku 0, 1T LED, 1 T VEN, 3T LED, 3T VEN a pro srovnání 4T BMC-H. Hrana lomu byla opatrně seříznuta žiletkou a vzorek vláken z oblasti lomu byl předán pro měření pomocí skenovací elektronové mikroskopie na přístroji Delong Instruments LVEM 5.



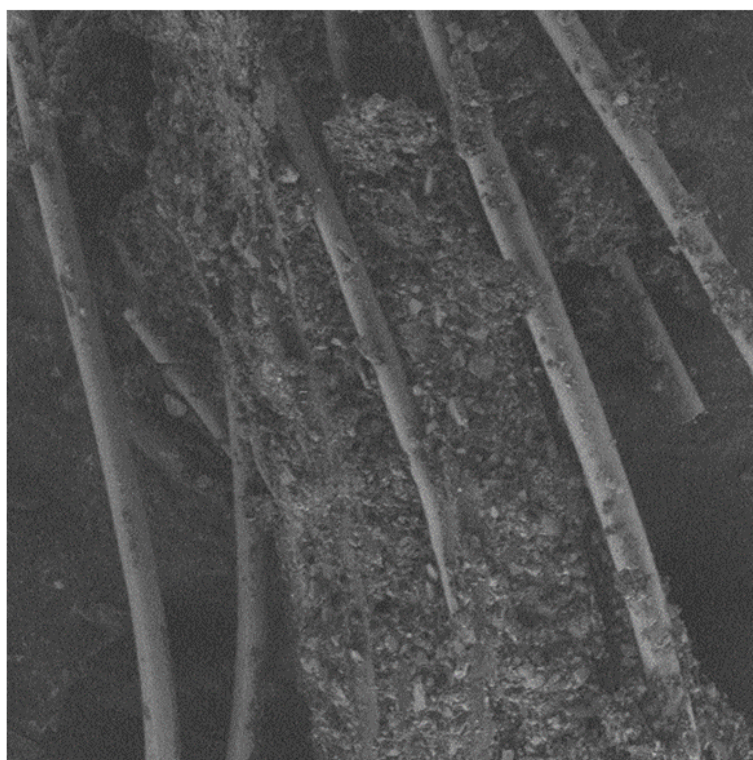
Obr. 69 – SEM snímky vytvrzených vzorku 0 vlastního BMC materiálu.



Obr. 70 – SEM snímky vytvrzených vzorků 1T LED a 1T VEN vlastního BMC materiálu.



Obr. 71 – SEM snímky vytvrzených vzorků 3T LED a 3T VEN vlastního BMC materiálu.



100 μm BMC-H
LVEM5D

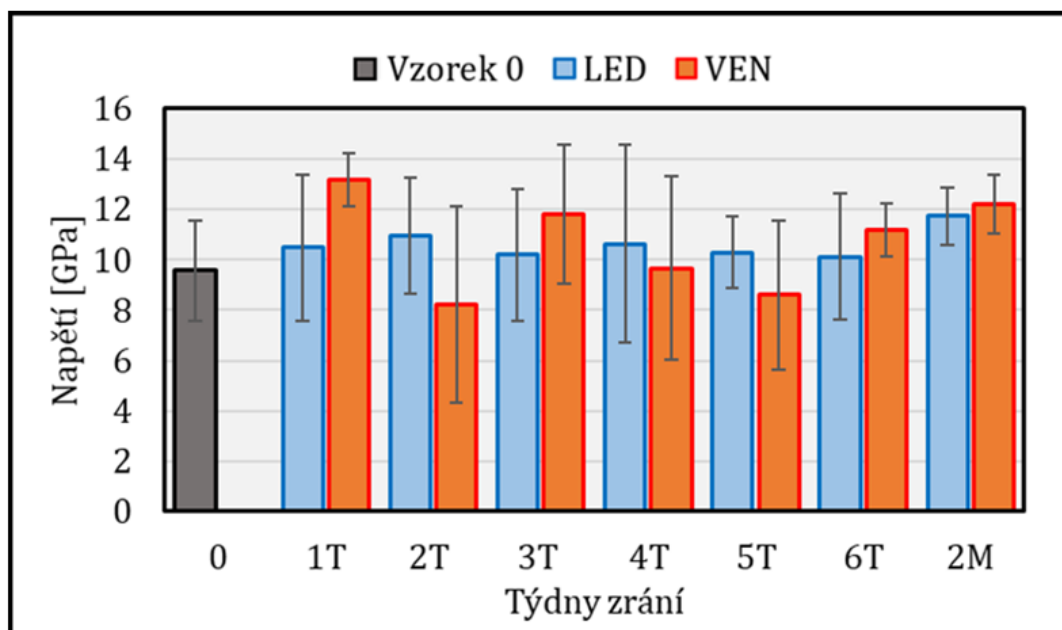
Detector	Energy	Filter
BSE Materia	5.312 keV	No. 6
FOV	Magnif.	Mode
200000 nm	640	BSE LOW

Obr. 72 – SEM snímek vytvrzeného komerčního BMC-H 4M.

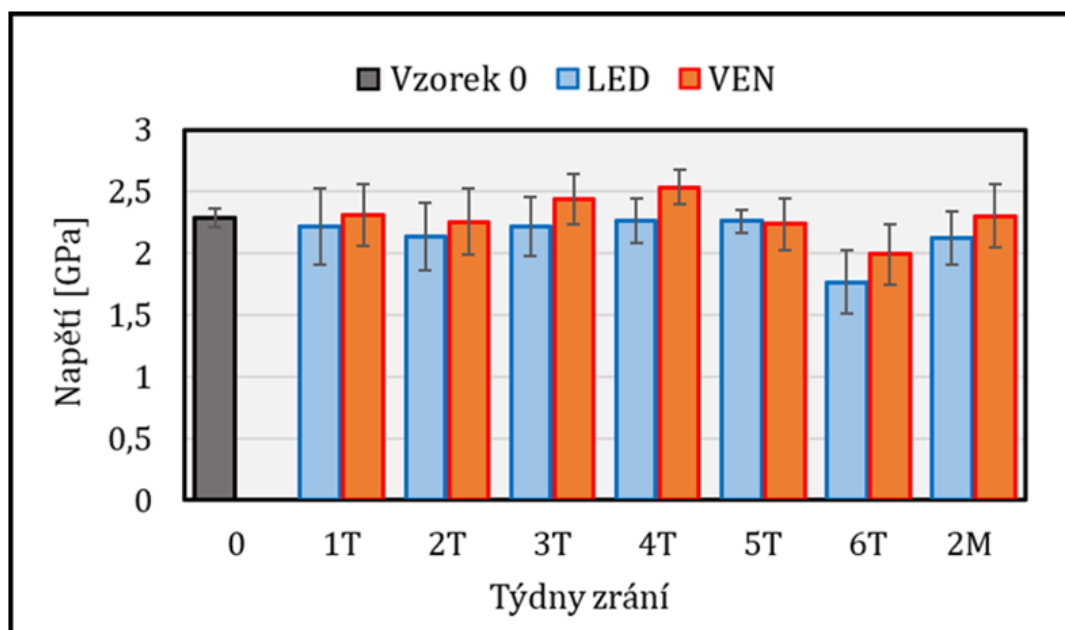
10. Diskuse

10.1. Mechanické vlastnosti

Ze zkoušek mechanických vlastností vyplývá že vzorky skladované formou LED, tedy v lednici při 8-10 °C vykazovaly velmi stabilní hodnoty modulu pružnosti v tahu v delším časovém období s hodnotami nad 10 GPa i ohybu nad 2 GPa. Oproti tomu vzorky VEN, tedy skladovány při 23 °C ± 0,5 °C vykazovaly nestabilní modul pružnosti v tahu v čase, avšak v průměru vyšší hodnoty modulu pružnosti v tahu i ohybu, což svědčí o tužším materiálu. Porovnání modulu pružnosti v tahu a ohybu v závislosti na způsobu skladování a stadiu zrání zobrazuje graf obr. 74 a 75. Grafy obr. 75-80 ukazují jak se mez pevnosti, maximální síla a poměrné prodloužení v tahu měnila v závislosti na stádiu zrání. Hodnoty stejných materiálových vlastností v ohybu se v čase zvyšovaly. Teplota skladování BMC směsi měla vliv na mechanické vlastnosti vytvrzeného vzorku. Z hlediska schopnosti materiálu odolávat zatížení tahem před porušením byly vzorky LED pevnější díky vyšší mezi pevnosti v tahu a vyšší maximální síle. Vzorky VEN byly tužší a méně se deformovaly. V ohybových vlastnostech se jako pevnější materiál jeví vzorky VEN.



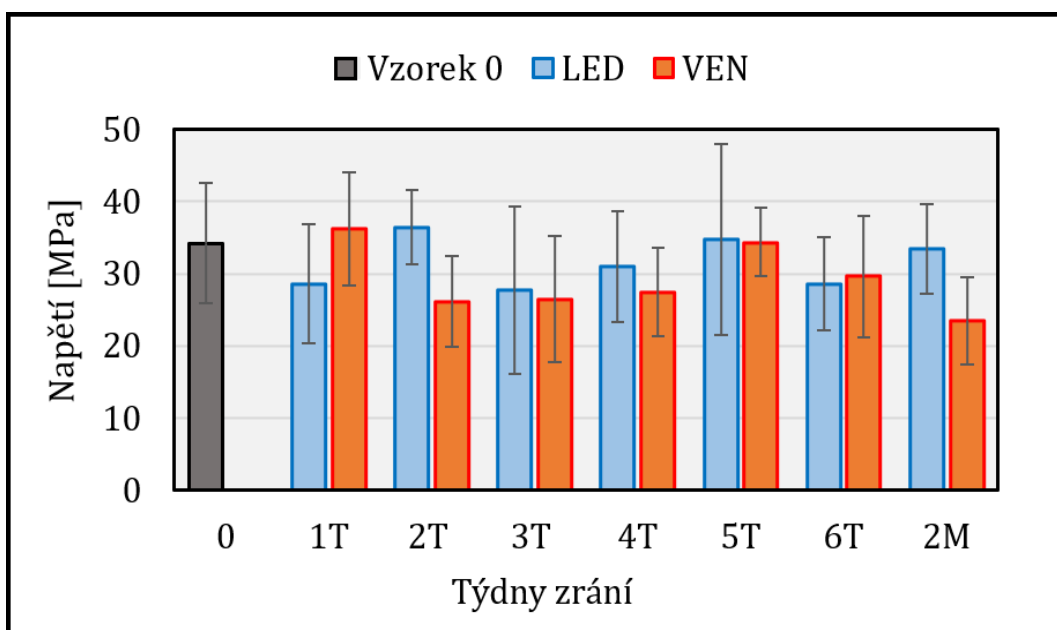
Obr. 73 – Modul pružnosti v tahu vlastní směsi BMC.



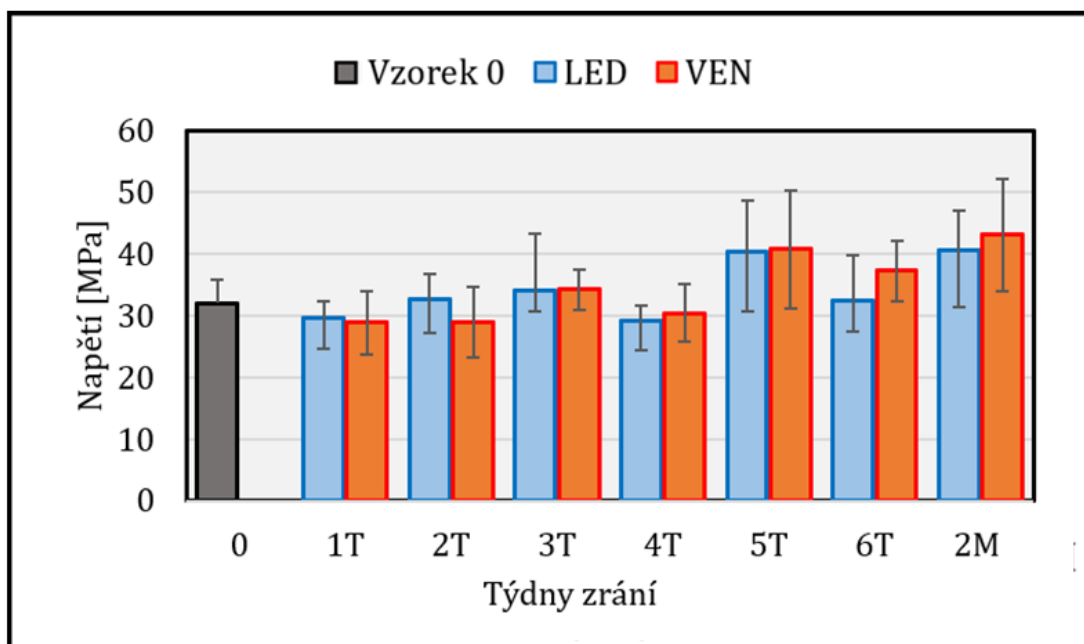
Obr. 74 – Modul pružnosti v ohybu vlastní směsi BMC

V porovnání s komerční směsí byl průměrný rozdíl v modulu pružnosti v tahu o pouhých 2,2% větší u komerční směsi BMC-H. Ostatní materiálové vlastnosti BMC-H převyšovaly okolo 10 % nad vlastní směsí BMC.

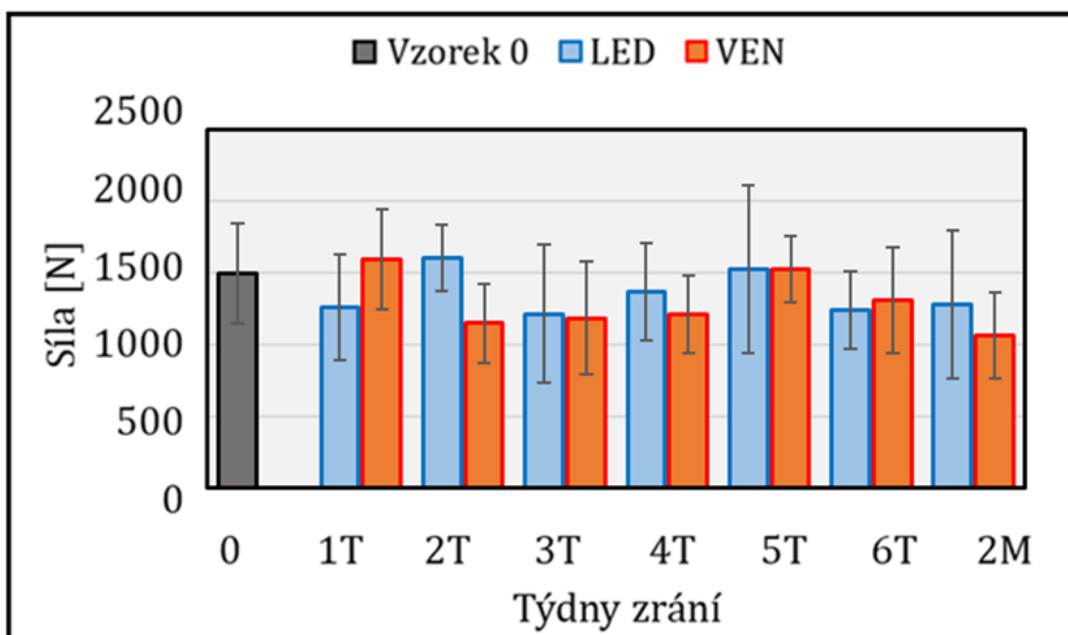
Z naměřených dat lze pouze konstatovat, že komerční směs BMC je obecně pevnějším a méně křehčím materiálem. To může být způsobeno odlišným složením i profesionální komerční výrobou ve velkých várkách. V případě laboratorní přípravy vlastní BMC směsi mohlo dojít k polámaní skelných vláken při mísení malého množství směsi v hnětači, a tím mohlo dojít ke snížení mechanických vlastností



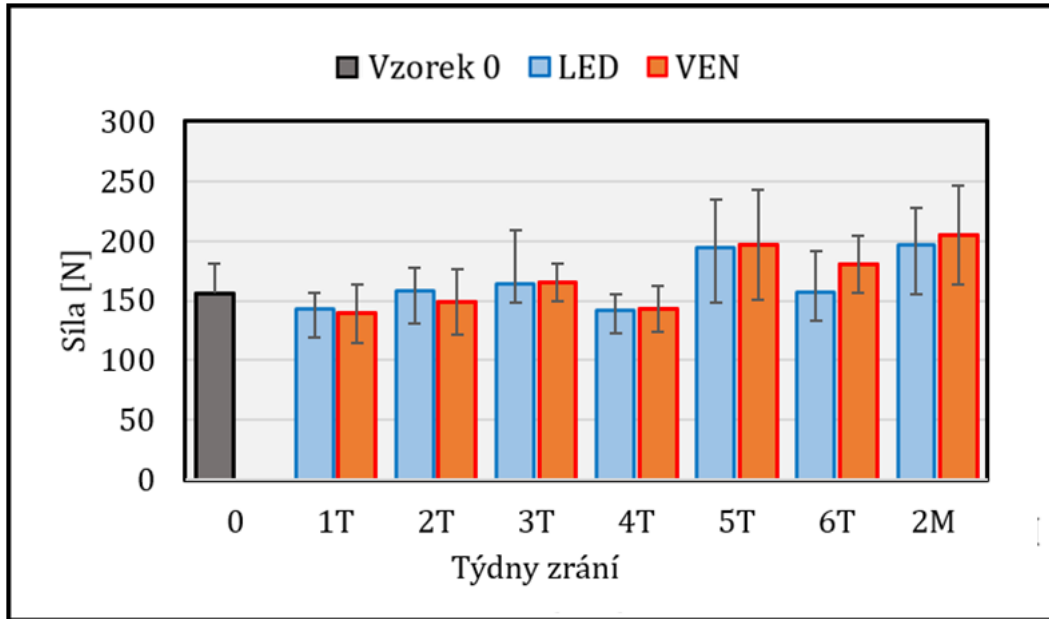
Obr. 75 – Mez pevnosti v tahu vlastní směsi BMC.



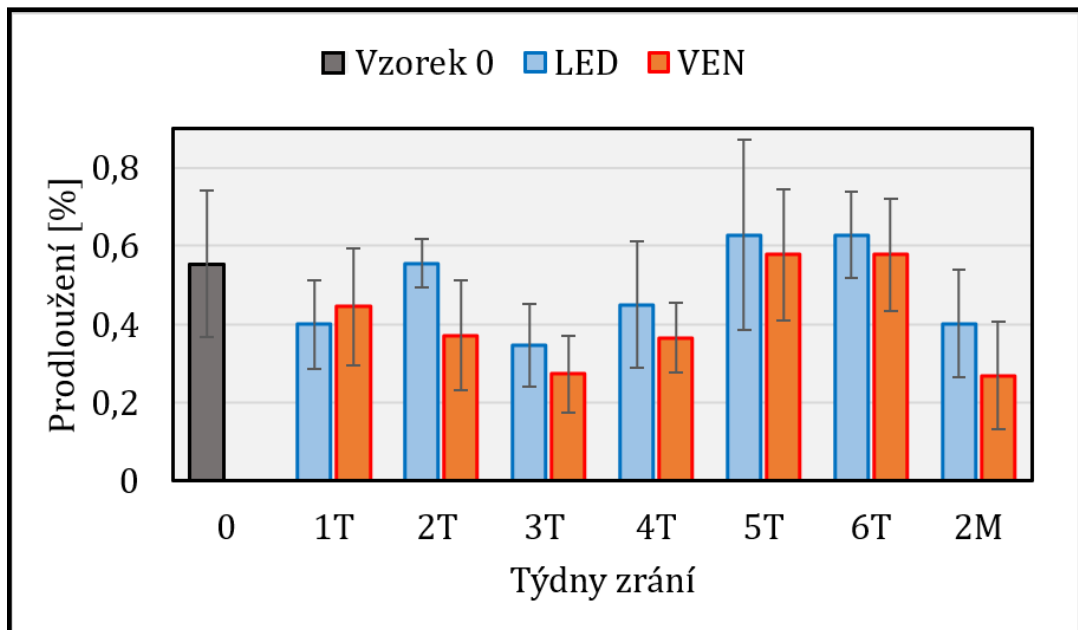
Obr. 76 – Mez pevnosti v ohybu vlastní směsi BMC



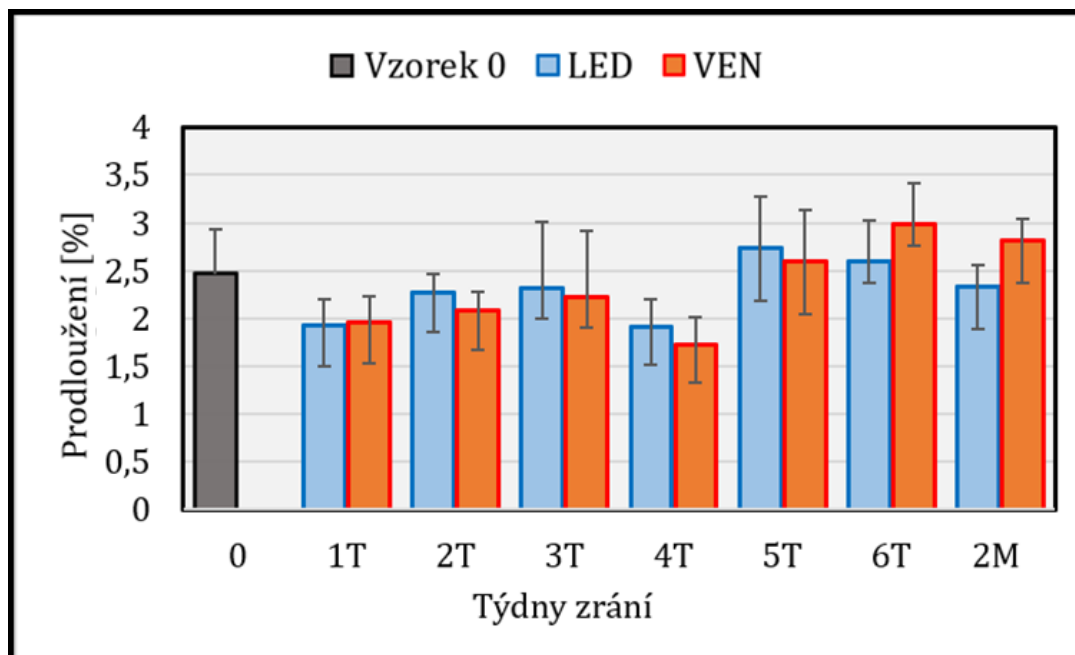
Obr. 77 – Max. síla v tahu vlastní směsi BMC.



Obr. 78 – Max. síla v ohybu vlastní směsi BMC.



Obr. 79 – Max. prodloužení v tahu vlastní směsi BMC.



Obr. 80 – Max. prodloužení v tahu vlastní směsi BMC.

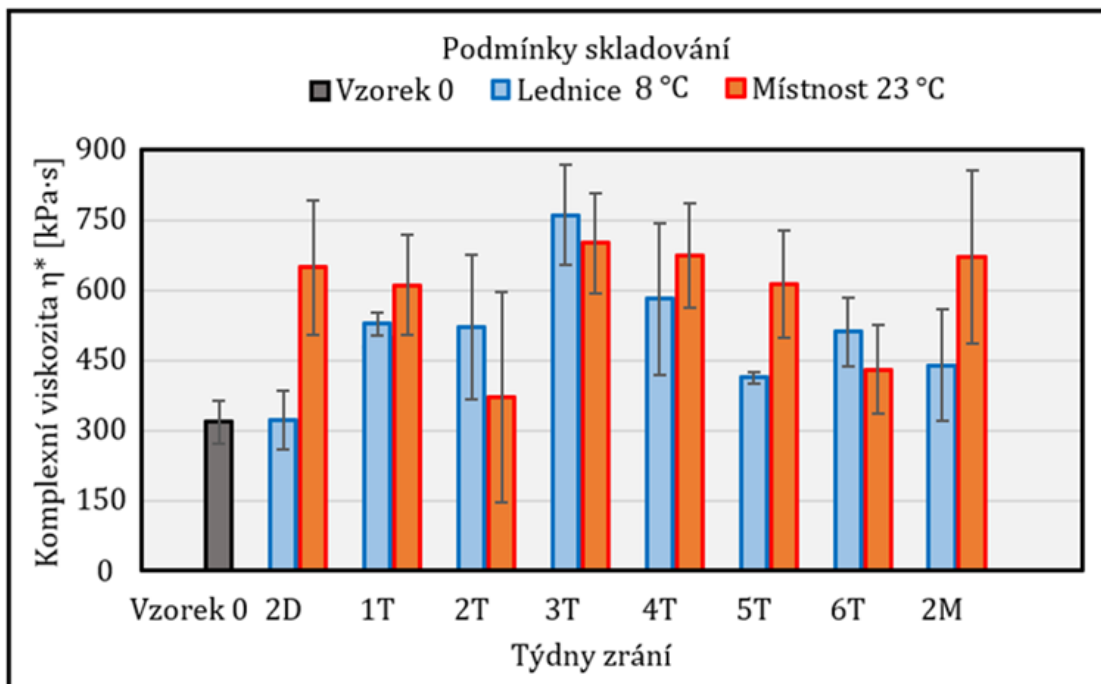
Data ze statických mechanických zkoušek (tah, ohyb) u takto vylisovaných vzorků nejsou směrodatná, protože vzorky byly vylisovány ručně v podobě zkušebních těles, a ne za provozních podmínek např. vstřikováním do formy a vyříznutím zkušebního tělesa z plochy hotového dílu. Tyto data tedy posloužila pouze k sledování mechanických vlastností v závislosti na čase a podmínkách skladování na výsledný vytvrzený materiál. Z důvodu vyšších hodnot směrodatných odchylek při měření by bylo vhodné stejný proces přípravy a skladování směsi s lisováním jednotlivých zkušebních těles v daných fázích zrání zopakovat, aby se mohly vyloučit či naopak potvrdit popsané závislosti.

Návrhem na pokračování a pro rozšíření portfolia mechanických vlastností může být zkouška rázové houževnatosti metodou Charpy. Tato metoda nese vypovídající hodnotu o absorbování nárazů neboli pružnosti. Tato vlastnost je nedůležitější u automobilových dílů z BMC (např. rám světlometu).³⁶

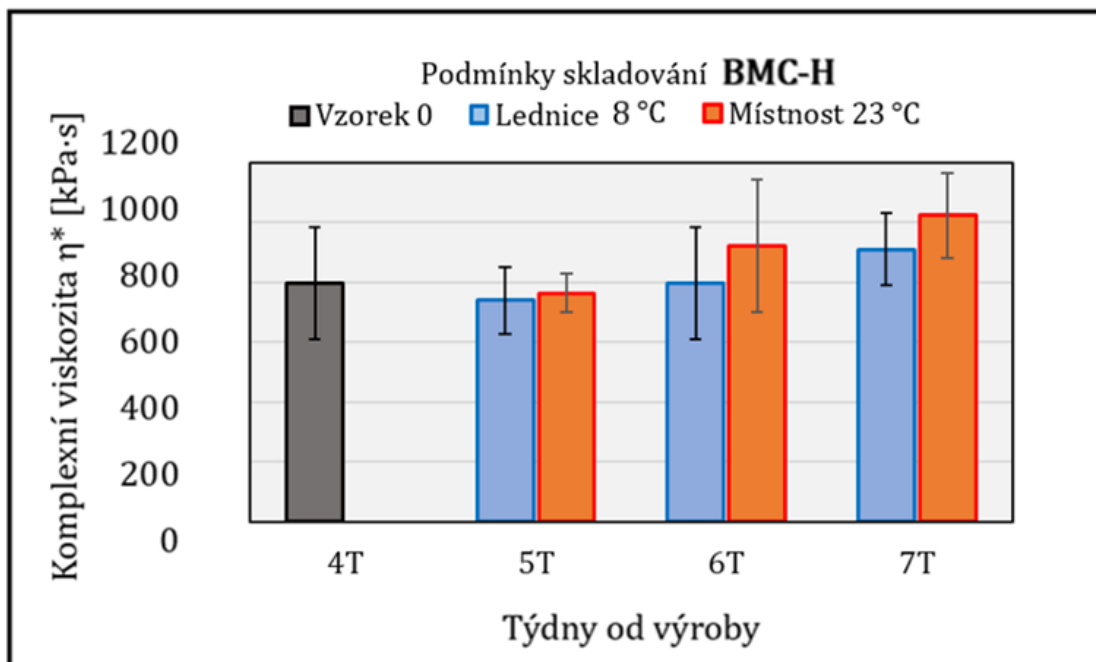
10.2. Zrání a viskozita

Byl sledován trend zpomalení vzrůstu viskozity u vzorků LED, tento jev může být vysvětlen zpomalením reakce zahušťování vlivem nižší teploty. Výsledky reologických měření prokazují na závislost komplexní viskozity na stádiu zrání a teplotě skladování vlastní směsi BMC. Z výsledků měření lze usoudit, že vzorky VEN uskladněné v místnosti $23\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$ zrají rychleji ale zaznamenávají výkyvy v hodnotách komplexní viskozity (obr. 81). V případě srovnání se vzorky komerční směsi BMC-H, nebylo možné paralelně sledovat zrání směsi, protože BMC-H byla již vyžralá. Bylo možné pouze porovnat vliv podmínek skladování na nárůst viskozity, která byla zapříčiněna spíše

stárnutím materiálu. Graf obr. 82 ukazuje mírný pokles nárůstu viskozity BMC-H při skladování v lednici.



Obr. 81 – Průměrná komplexní viskozita vlastní směsi BMC v závislosti na podmínkách skladování v jednotlivých stádiích zrání.



Obr. 82 – Průměrná komplexní viskozita komerční směsi BMC-H v závislosti na podmínkách skladování v jednotlivých stádiích zrání.

Z měření viskozity, mechanických vlastností, snímků SEM, reokinetických parametrů a měření DSC vyplývá, že vlastní směs BMC dosahuje uzrání mezi třetím a čtvrtým týdnem od výroby pro vzorky LED, kdy byla viskozita materiálu nejvyšší (obr. 81), poměrné prodloužení v tahu i ohybu bylo nejnižší, což značí dobrou adhezi mezi vlákny a matricí (obr. 78 a 79). To také potvrzují snímky z elektronového mikroskopu (obr. 71). Dalším důkazem je exotermický pík DSC analýzy, který byl právě nejvyšší s největší entalpií ve třetím, čtvrtém a pátém týdnu (obr. 65 a 66), který velkou exotermní reakcí nepřímo značí vyšší míru vytvrzení. Kinetické parametry vytvrzovacích křivek tomuto závěru také nasvědčují, protože ve čtvrtém a pátém týdnu vzorky LED dosahovaly rychleji vysokých viskozit. U vzorků VEN můžeme vidět rychlý nárůst viskozity již ve druhém dni od přípravy vlastní BMC směsi, což nepřímo svědčí o vyšší rychlosti zrání. Kdy dochází k vyžrání vzorků VEN však nelze jednoznačně určit jako u vzorků LED.

10.3. Vytvrzování

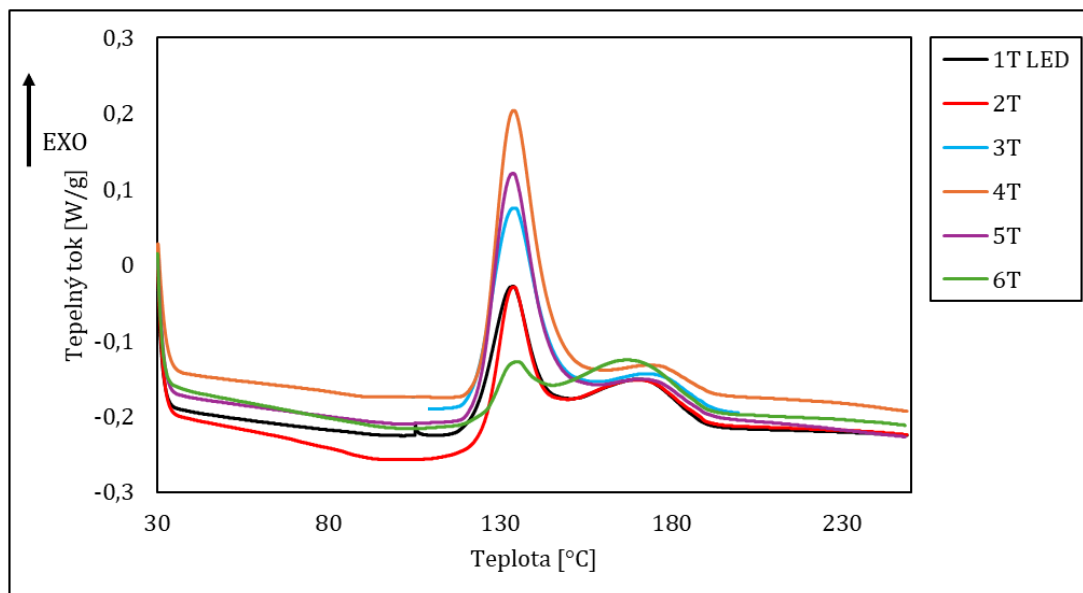
Z měření DSC vyplývá, že oba vzorky LED i VEN vykazovaly časový nárůst celkové entalpie exotermní reakce spojené s procesem vytvrzování. Nejvyšší hodnoty entalpie vzorky dosahovaly ve čtvrtém týdnu s následným poklesem do šestého týdnu (obr. 83-84). Z hlediska skladování se stabilněji jeví vzorky LED.

Z měření teplotní rampy a výpočtem kinetických parametrů vyplývá, že vzorky skladované v lednici vykazovali závislost vytvrzovací reakce na stádium zrání. Od prvního dne až do třetího týdne vykazovali pomalejší nárůst viskozity v průběhu vytvrzování s nižšími maximálními viskozitami a od čtvrtého týdne do druhého měsíce vykazovaly rychlejší nárůst viskozity s vyššími maximálními viskozitami, tedy lepší reakci vytvrzování. U vzorků VEN se opět objevil problém s interpretací výsledků, protože nebyl sledován žádný trend závislosti reakce vytvrzování na stádiu zrání.

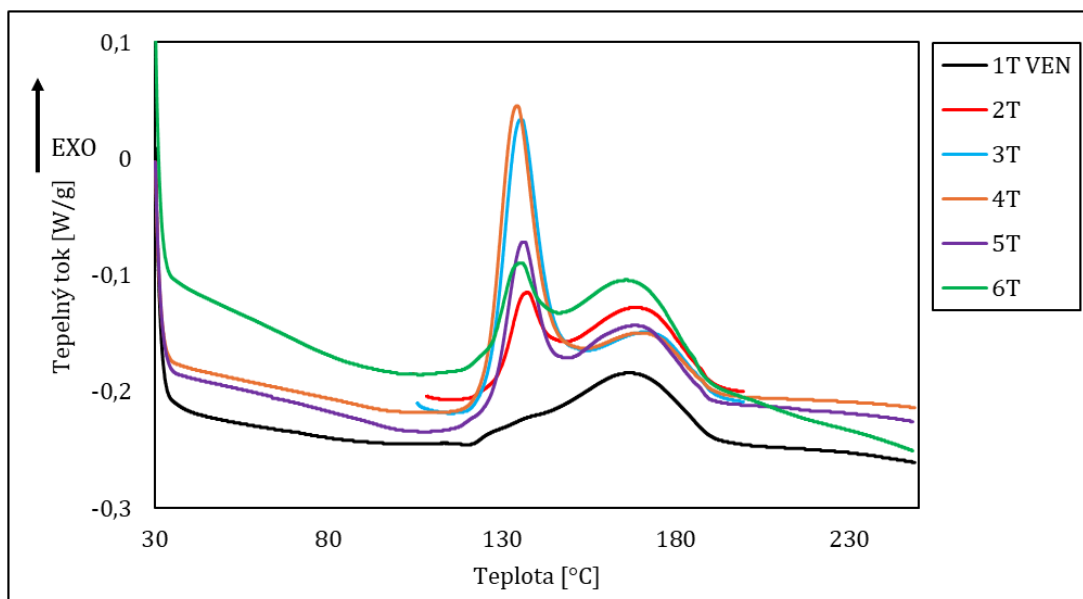
U obou metod sledování vytvrzovací reakce se objevují jistá omezení. Analýza pomocí DSC pro materiál jako je BMC je obtížná z důvodu miligramové navážky vzorku, kdy není možné zajistit vždy stejné složení vláken a zbytku směsi. Pro potvrzení dané závislosti by bylo potřeba více měření. Pro získání robustních a reprezentativních dat je vhodné měření opakovat při různých izotermních teplotách. Tím je možné získat širší spektrum dat, které pomůžou lépe charakterizovat materiál a jeho reakční kinetiku. Tento postup umožňuje získat přesnější údaje o změně stupně konverze s teplotou, což je přesnější ukazatel vytvrzení.⁵⁵

Kinetické parametry byly získány pouze z jednoho měření, tudíž se rozhodně nejedná o dostatečně robustní kvantitativní data. Zde se ale osvědčil ChatGPT 4 jako spolehlivý nástroj analýzy dat času a viskozity pro výpočet kinetických parametrů a fitování naměřených dat do logistického růstového modelu. Pro dostatečně reprezentativní výsledky reokinetiky je nezbytné

provést více měření teplotní rampy určitého vzorku, aby byla zajištěna vyšší statistická spolehlivost a přesnost výsledků.



Obr. 83 – Překryv exotermních píků jednotlivých stádií zrání vlastní směsi BMC LED.



Obr. 84 – Překryv exotermních píků jednotlivých stádií zrání vlastní směsi BMC VEN.

IV. Závěr

Předmětem této diplomové práce bylo zkoumání vlivu skladovacích podmínek a procesu zrání na vlastnosti termosetického kompozitu BMC. Speciálně připravená směs byla skladována při dvou rozdílných teplotách. Nejdostupnějšími skladovacími podmínkami s dostatečně rozdílnými teplotami byly místnost se stabilní pokojovou teplotou $23\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$ a lednice $8\text{-}10\text{ °C}$. Každý výrobce ručí za určité rozmezí teplot, ve kterých by měla po celou dobu uskladnění směs BMC vykazovat dobrou zpracovatelnost a stabilní materiálové vlastnosti. V průmyslové praxi se ovšem jedná o komplexní problematiku.

Prvním krokem byla příprava vlastní směsi BMC a následné měření mechanických a visko-elastických vlastností, především komplexní viskozity. Byla využita diferenciální skenovací kalorimetrie k popisu vytvrzovací reakce, výpočty kinetických parametrů z reometrických měření a snímky z rastrového elektronového mikroskopu z oblasti lomu po tahové zkoušce.

Tahové zkoušky poskytly informace o pevnosti a plasticitě materiálů, ohybové testy ukázaly, jak se tyto materiály chovají pod víceosým namáháním, což je běžnější v praktických aplikacích. Vzorky skladované v místnosti ukazují konzistentně vyšší modul pružnosti v tahu i ohybu oproti vzorkům z lednice, což naznačuje, že vyšší teplota skladování může zlepšovat tuhost materiálu.

Reologická měření prokázala jasnou spojitost mezi teplotou skladování a rychlostí růstu viskozity, což je klíčový faktor zrání. Vzorky v lednici prokázaly v průměru menší viskozity v jednotlivých stádiích zrání oproti vzorkům z místnosti a zpomalení růstu na začátku zrání. Sledování procesu vytvrzování a výpočet kinetických parametrů naznačuje stabilitu a předvídatelnost doby vyzrání a chování při vytvrzovacích reakcích vzorků v lednici.

Porovnání s komerční směsí BMC posloužilo pouze jako doplněk srovnání mechanických vlastností a sledování vlivu teploty na stárnutí již uzrálého materiálu. Vlivem odlišného složení a přípravy komerční směs vykazovala lepší mechanické vlastnosti v tahu a ohybu. Byl sledován vliv nižší teploty na růst viskozity v čase stárnutí.

Výsledky této práce jasně poukazují na vliv teploty skladování a jednotlivých stádií zrání na výsledné vlastnosti směsi BMC. Oba faktory ovlivňují viskozitu nevytvrzené směsi, mechanické vlastnosti vytvrzeného materiálu i samotný proces vytvrzování. Pro návrh optimalizace skladovacích podmínek v průmyslu BMC materiálů by bylo vhodné provést další měření a rozšířené analýzy k potvrzení sledovaných závislostí.

V. Summary

The subject of this thesis was the investigation of the effects of storage conditions and the aging process on the properties of thermosetting BMC composites. A specially prepared mixture was stored at two distinct temperatures. The most accessible storage conditions with sufficiently differing temperatures were a room at a stable room temperature of $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ and a refrigerator at $8\text{-}10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Each manufacturer guarantees a certain range of temperatures in which the BMC mixture should maintain good processability and stable material properties throughout storage. However, this proves to be a complex issue in industrial practice.

The first step involved preparing the BMC mixture itself followed by the measurement of its mechanical and viscoelastic properties, primarily complex viscosity. Differential Scanning Calorimetry was utilized to describe the curing reactions, kinetic parameters were calculated from rheometric measurements, and images were taken using a scanning electron microscope from the fracture area post-tensile testing.

Tensile tests provided data on the strength and ductility of the materials, while bending tests demonstrated how these materials behave under multi-axial stress, which is more common in practical applications. Samples stored at room temperature consistently exhibited a higher modulus of elasticity in both tension and bending compared to those stored in the refrigerator, suggesting that higher storage temperatures may enhance material stiffness.

Rheological measurements established a clear correlation between storage temperature and the rate of viscosity increase, which is a critical factor in aging. Samples in the refrigerator showed on average lower viscosities at various stages of aging compared to those from the room and displayed a slowdown in growth at the onset of aging. Monitoring the curing process and calculating kinetic parameters indicated the stability and predictability of sample behavior in the refrigerator during curing reactions.

Comparison with a commercial BMC mixture served only as a supplement to compare mechanical properties and to monitor the influence of temperature on the aging of already matured material. Due to different composition and preparation, the commercial mixture exhibited better mechanical properties in tension and bending. The effect of lower temperature on the growth of viscosity during aging was observed.

The results of this work clearly highlight the impact of storage temperature and individual aging stages on the final properties of the BMC mixture. Both factors affect the viscosity of the uncured mixture, the mechanical properties of the cured material, and the curing process itself. For designing optimal storage conditions in the BMC materials industry, further

measurements and extended analyses would be necessary to confirm the observed dependencies.

VI. Seznam literatury

1. KAW, A. K. *Mechanics of Composite Materials*. in *Mechanics of Composite Materials*. 2. vydání, Boca Raton. (CRC Press, 2005). ISBN 9780429125393. Dostupné z: <https://doi.org/10.1201/9781420058291>
2. MAZUMDAR, S. K. *Composites manufacturing*. 1. vydání, Boca Raton. (CRC Press, 2001). ISBN 9780429127427. Dostupné z: <https://doi.org/10.1201/9781420041989>
3. HSISSOU, R. *et al.* *Polymer composite materials: A comprehensive review*. *Compos. Struct.* 262, 113640 (2021). Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>
4. EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha (Scientia, 2009). ISBN 978-80-86960-29-6.
5. SURIANI, M. J. *et al.* *Critical Review of Natural Fiber Reinforced Hybrid Composites: Processing, Properties, Applications and Cost*. *Polymers* (Basel). 13, (2021). Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym13203514>
6. SABU, T. *et al.* *Unsaturated Polyester Resins*. 1, (Elsevier Science, 2019). ISBN: 9780128163030
7. BASUTKAR, A. & Kolekar, A. *A Review on Properties and Applications of Ceramic Matrix Composites*. (2020) doi:10.13140/RG.2.2.20304.53766.
8. BINNER, J. *et al.* *Selection, processing, properties and applications of ultra-high temperature ceramic matrix composites, UHTCMCs – a review*. *Int. Mater. Rev.* 65, 389–444 (2020). Dostupné z: doi:10.13140/RG.2.2.20304.53766
9. CHAN, K. F. *et al.* *Recent Developments in Carbon Nanotubes-Reinforced Ceramic Matrix Composites: A Review on Dispersion and Densification Techniques*. *Crystals* 11, (2021). Dostupné z: doi.org/10.3390/cryst11050457
10. MACKE, A. *et al.* *Metal Matrix Composites Offer the Automotive Industry an Opportunity to Reduce Vehicle Weight, Improve Performance*. *Adv. Mater. Process.* 170, 19–23 (2012). Dostupné z: doi:10.31399/asm.amp.2012-03.p019
11. MOURITZ, A. P. *Introduction to Aerospace Materials*. in *Introduction to Aerospace Materials* str. 405–407 (Woodhead Publishing, 2012). ISBN 978-1-85573-946-8
12. CAMPBELL, F. C. *Structural Composite Materials*. (ASM International, 2010). ISBN 978-1-61503-037-8

13. BIRON, M. *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*. (Elsevier Science, 2018). ISBN 978-1-4557-7898-0
14. MAZUMDAR, S. K. Matrix Materials. in *Composites Manufacturing Materials, Product, and Process Engineering* 46–62 (CRC Press, 2002). Dostupné z: doi.org/10.1201/9781420041989
15. PROKOPOVÁ, I. *Makromolekulární chemie*. [online] (Vydavatelství VŠCHT, 2007). Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-978-80-7080-662-3/pages-img/002.html
16. MOURITZ, A. P. *Polymers for Aerospace Structures*. in Introduction to Aerospace Materials str. 268–271 (Woodhead Publishing Limited, 2012). ISBN 978-1-85573-946-8
17. MIRACLE, Daniel B. *et al. ASM Handbook*. 21, [online] Materials Park, Ohio: ASM International®, 2001. ISBN 978-1-61503-235-8. Dostupné z: <https://www.asminternational.org/wp-content/uploads/files/06781G/06781G-toc.pdf>
18. IREDALE, R. J. *et al. Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides*. Prog. Polym. Sci. 69, 1–21 (2017). Dostupné z: doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.002
19. MLEZIVA, J. & ŠŇUPÁREK, J. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. (Sobotáles, 2000). ISBN 80-901570-4-1
20. JANČÁŘ, J. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vydání. (Vysoké učení technické v Brně, 2003). ISBN 80-214-2443-5
21. *Polymerdatabase.com*. [online]. 2022. Dostupné z: <https://blog.polymerdatabase.com/polymer%20classes/Unsaturated%20Polyester%20type.html>. [cit. 2024-01-16]
22. LUBIN, G. *Handbook of Composites*. in *Handbook of Composites* 57–89 (Van Nostrand Reinhold Company, 1982). ISBN 978-0-412-54020-2
23. Aurer, J. H. & Kasper, A. *Unsaturated Polyester Resins*. [online] (Verlag moderne industrie, 2003). Dostupné z: <https://www.buefa.ee/wp-content/uploads/2018/09/Unsaturated-Polyester-Resins-Book.pdf>
24. KOBAYASHI, S. & MÜLLEN, K. Polystyrene. Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials 2077–2091 [online] (Springer Berlin, 2015).
25. MACHEK, V. & SODOMKA, J. *Nauka o materiálu*. (Nakladatelství ČVUT, 2008). ISBN 978-80-01-03927-4
26. DINITA, A. *et al. Advancements in Fiber-Reinforced Polymer Composites: A Comprehensive Analysis*. Polymers (Basel). 16, (2024). Dostupné z: doi.org/10.3390/polym16010002

27. KUTZ, M. *Composite Materials. in Mechanical Engineers' Handbook* 1–35 (John Wiley & Sons, Inc., 2015). IBSN 9780471777441
28. SOJKA, J. a VÁŇOVÁ, P. *Základy progresivních konstrukčních materiálů*. [online] Dostupné z: <http://www.person.vsb.cz/archivcd/FMMI/ZPKM/index.htm>. [cit. 2024-03-01].
29. KUAN, H. T. N et al. *Mechanical properties of particulate organic natural filler-reinforced polymer composite: A review*. *Compos. Adv. Mater.* 30, (2021). Dostupné z: doi.org/10.1177/263498332110075
30. S, PRASHANTH & KM. et al. *Fiber Reinforced Composites - A Review*. *J. Mater. Sci. & Eng.* 6, 1–6 (2017). Dostupné z: [doi:10.4172/2169-0022.1000341](https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000341)
31. KREBS, S. *Vstřikování termoplastů vyztužených krátkými skleněnými vlákny*. [online] (2022). Dostupné z: https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/103199/F2-D-2022-Krebs-Stefan-priloha-Poster_Stefan_Krebs_final.pdf?sequence=-1
32. EGBO, M. K. A *fundamental review on composite materials and some of their applications in biomedical engineering*. *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.* 33, 557–568 (2021). Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2020.07.007>
33. STATES, U. *Composite materials handbook. materials usage, design, and analysis*. (U.S. Dept. of Defense, 2002). IBSN 9781591245087
34. MELBY, E. G. & CASTRO, J. M. *Glass-reinforced Thermosetting Polyester Molding: Materials and Processing. Comprehensive Polymer Science and Supplements* (eds. Allen, G. & Bevington, J. C.) 51–109 (Pergamon, 1989). Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096701-1.00206-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096701-1.00206-8).
35. KIRON, M. I. *Glass Fiber: Types, Properties, Manufacturing Process and Uses*. [online] (2012). Dostupné z: <https://textilelearner.net/glass-fiber-types-properties/>
36. RAŠNER, Martin. *TECHNOLOGICKÁ ANALÝZA VYUŽITELNOSTI NOVÝCH TYPŮ TERMOSETICKÝCH MATERIÁLŮ PRO KONSTRUKCI SVĚTLOMETŮ*. Diplomová práce. Brno: VUT, 2019.
37. FIALOVÁ, Vendula. *Vliv procesních aditiv na vlastnosti BMC*. Diplomová práce. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2017. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/40669/fialov%C3%A1_2017_dp.pdf
38. SPASOJEVIC, P. M. Chapter 15 - *Thermal and Rheological Properties of Unsaturated Polyester Resins-Based Composites. in Unsaturated Polyester Resins* (eds. Thomas, S., Hosur, M. & Chirayil, C. J.) 367–406 (Elsevier, 2019). [doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816129-6.00015-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816129-6.00015-6).

39. LYONDELLBASELL. Disclaimer Re: Use of Material Beyond Shelf Life Period. (2021). Dostupné z: <https://www.lyondellbasell.com/globalassets/products-technology/advanced-polymer-solutions/engineered-composite/smc-bmc-shelf-life-material-handling-inforamtion-09.20.21.pdf>
40. GREENE, J. P. 16 - *Compression Molding, in Automotive Plastics and Composites* (ed. Greene, J. P.) 265–278 (William Andrew Publishing, 2021). Dostupné z: doi.org/10.1016/B978-0-12-818008-2.00015-5.
41. KALINOVÁ, J. & HAVLÍK, R. *Mechanické vlastnosti polymerů – statické namáhání*. [online] (Code Creator, s.r.o., 2016). Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/09.html>
42. Technologie vstřikování reaktoplastů. [online]. (2016). Dostupné z: <https://publi.cz/books/184/04.html>
43. DANIEL, I. M. & ISHAI, O. *ENGINEERING MECHANICS OF COMPOSITE MATERIALS*. (Engineering, Materials Science, 1994). Dostupné z: <https://www.semanticscholar.org/paper/Engineering-Mechanics-of-Composite-Materials-Daniel-Ishai/a24b43c78dd1bd83d8b931dad84cfadc833758>
44. BEAUSON, J. et al. *Recycling of shredded composites from wind turbine blades in new thermoset polymer composites*. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 90, 390–399 (2016). Dostupné z: [doi: 10.1016/j.compositesa.2016.07.009](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.07.009)
45. MATYKIEWICZ, D. et al. *Morphology and thermomechanical properties of epoxy composites highly filled with waste bulk molding compounds (BMC)*. J. Polym. Eng. 35, 805–811 (2015).
46. DRIML, B. *ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI MATERIÁLŮ A JEJICH ZKOUŠENÍ*. [online]. Dostupné z: http://chemikalie.upol.cz/skripta/mvm/zkousky_mat.pdf
47. ČSN ISO 295 (640203) *Plasty – Příprava zkušebních těles z reaktoplastů lisováním*. Technické normy ČSN. (2004)
48. HOLUBOVÁ, R. *ZÁKLADY REOLOGIE A REOMETRIE KAPALIN*. [online] (2014). Dostupné z: https://is.muni.cz/el/sci/jaro2013/C5760/um/Texty/Rheologie/Reologie_a_reometrie_kapalin.pdf
49. DE NARDO, L. & FARE, S. 9 - *Dynamico-mechanical characterization of polymer biomaterials*. in Characterization of Polymeric Biomaterials (eds. Tanzi, M. C. & Farè, S.) 203–232 (Woodhead Publishing, 2017). Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100737-2.00009-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100737-2.00009-1).
50. PAROLINE, G. *Basics of Applied Rheology*. [online] (2016). Dostupné z: <https://docslib.org/doc/3136227/basics-of-applied-rheology>

51. ULHAG, R. et al. I. *SIMULATION OF POLYMER FLOW IN FRACTURE NETWORKS USING THE LATTICE BOLTZMANN METHOD*. in (2014). Dostupné z: doi:10.13140/2.1.3699.7922.
52. WHITCOMB, K. *Determining the Linear Viscoelastic Region in Oscillatory Measurements*. TA Instruments. Dostupné z: <https://www.tainstruments.com/pdf/literature/RH107.pdf>
53. SLOBODIAN, Petr. *Termická analýza materiálů*. 1. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2014. ISBN 8074544036.
54. BIALY, M. *Production and physical properties of amorphous alloys for FFF additive manufacturing technology*. (2020). Dostupné z: doi:10.13140/RG.2.2.24147.81441.
55. Thermal Analysis of Composites Using DSC. [online] (2004). Dostupné z: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:37533020>
56. ČSN EN ISO 527-1 *Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 1: Obecné principy*. Technické normy ČSN. (2012)
57. ČSN EN ISO 527-2 *Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty*. Technické normy ČSN. (2012)
58. ČSN EN ISO 178 (640607) *Plasty – Stanovení ohybových vlastností*. Technické normy ČSN. (2019)
59. LAPČÍK, L. et al. P. *Electron paramagnetic resonance study of free-radical kinetics in ultraviolet light-cured dimethacrylate copolymers*. J. Mater. Sci. Mater. Med. 9, 257–262 (1998). Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1008800626750>
60. GODOY, M. J. *Kinetic analysis of two peaks in the curing of an unsaturated polyester resin catalyzed with MEKP and cobalt octoate*. Polym. Eng. Sci. 47, 62–70 (2007). DOI 10.1002/pen.20667

VII. Seznam použitých zkratek a symbolů

Al ₂ O ₃	oxid hlinitý
BMI	Bismaleimidy
BMC	Bulk moulding compound
BMC-H	Označení komerční směsi BMC pro tuto práci
BPO	benzoylperoxid
CaCO ₃	uhličitan vápenatý
CMC	Kompozity s keramickou matricí
ČSN EN ISO	Je označení pro normy, které jsou uznávány a aplikovány na národní (ČSN), evropské (EN) a mezinárodní (ISO) úrovni.
DMC	Dough moulding compound
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
EPR	Epoxidová pryskyřice
HMC	High fiber moulding compound
LVR	Lineární viskoelastická oblast
MMA	Methyl-methakrylát
MgO	Oxid hořečnatý
Mg(OH) ₂	Hydroxid hořečnatý
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
SiC	Karbid křemíku
SMC	Sheet moulding compound
TiO ₂	Oxid titaničitý
TMC	Thick moulding compound
UPR	Nenasycené polyesterové pryskyřice
VER	Vinylesterové pryskyřice
UPR	Nenasycené polyesterové pryskyřice
XMC	X-moulding compound
ZnO	Oxid zinečnatý

E	Youngův modul (modul pružnosti)
σ	Napětí
ε	Prodloužení
F	Síla
Δl	Rozdíl délek
l_0	Původní délka
R_m	Pevnost v tahu
S_0	Plocha průřezu
σ_{fm}	Pevnost v ohybu
σ_a	Mez úměrnosti
σ_m	Mez pevnosti
σ_y	Mez kluzu
σ_b	Napětí při přetržení
W_0	Průřezový modul
$M_{0,max}$	Ohybový moment
ν	Kinematická viskozity
ρ	Hustota
η	Dynamická viskozita
τ	Smykové napětí/Tečné napětí tekutiny
y	Smyková rychlost/
D	gradient rychlosti
G'	Elastický modul
G''	Ztrátový modul
G^*	Komplexní modul
η^*	Komplexní viskozita
ω	Frekvence kmitání
$\tan \delta$	Ztrátový úhel
$V(t)$	Viskozita v čase t
a	Asymptotická maximální viskozita
x_0	Časový bod inflexe, kdy je dosaženo poloviny maximální viskozity
b	Parametr ovlivňující šířku růstu křivky