



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# APLIKACE SPECIFICKÝCH PLNIV DO KOMPOZITŮ A POZOROVÁNÍ VLIVU JEJICH OBSAHU NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI

APPLICATION OF FUNCTIONAL FILLERS IN COMPOSITES: EFFECTS OF FILLERS CONTENT ON THE  
MECHANICAL PROPERTIES

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jiří Krhut

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Petr Poláček, Ph.D.

BRNO 2022

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1705/2021 Akademický rok: 2021/22  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Jiří Krhut**  
Studijní program: Chemie a technologie materiálů  
Studijní obor: bez specializace  
Vedoucí práce: **Ing. Petr Poláček, Ph.D.**

### Název bakalářské práce:

Aplikace specifických plniv do kompozitů a pozorování vlivu jejich obsahu na mechanické vlastnosti

### Zadání bakalářské práce:

Literární rešerše na dané téma  
Příprava vzorků kompozitů s přidavkem specifických plniv  
Termomechanické zkoušky  
SEM analýza lomových ploch  
Vyhodnocení a diskuse výsledků

### Termín odevzdání bakalářské práce: 27.5.2022:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu.  
Toto zadání je součástí bakalářské práce.

-----  
Jiří Krhut  
student

-----  
Ing. Petr Poláček, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

-----  
prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Tato práce se zabývá aplikací vybraných druhů plniv a sledováním jejich přídavku na specifické vlastnosti výsledného kompozitního materiálu. Teoretická část této práce zahrnuje obecný popis kompozitních materiálů, vybraných druhů matric, následně stručný popis charakteristik částicových kompozitů a vliv plniv na vybrané vlastnosti materiálu. V experimentální části byly připraveny vzorky polyesterové pryskyřice obsahující daný obsah plniva na bázi hydroxidu hlinitého ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), expandovaného skla, dutých skleněných mikrokoulí a plniva na bázi sloučenin dusíku a fosforu. Následně byl sledován vliv použitých plniv na reologické vlastnosti, hořlavost materiálu, na mechanické i termomechanické vlastnosti. K vyhodnocení vzorků byly použity metody plamenové zkoušky, ohybové zkoušky a dynamická mechanická analýza (DMA). Nakonec bylo měření doplněno analýzou lomových ploch pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM). Přídavkem aditiv byly zlepšeny odolnosti připravených materiálů proti hoření. Mechanické a termomechanické vlastnosti připravených materiálů se výrazně lišily v závislosti na aplikovaných plnivech a jejich obsahu.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Kompozitní materiál, částicový kompozit, polyesterová pryskyřice, specifická plniva, plamenová zkouška, ohybová zkouška, dynamická mechanická analýza (DMA), rastrovací elektronová mikroskopie (SEM).

## **ABSTRACT**

This work deals with the application of selected types of fillers and monitoring their addition to the specific properties of the resulting composite material. The theoretical part of this work includes a general description of composite materials, and selected types of matrices, followed by a brief description of the characteristics of particulate composites and the effect of fillers on selected material properties. In the experimental part, samples of polyester resin were prepared to contain the given content of filler based on aluminium hydroxide ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), expanded glass, hollow glass microspheres, and fillers based on nitrogen and phosphorus compounds. Subsequently, the influence of the used fillers on the rheological properties, flammability of the material, on mechanical and thermomechanical properties was monitored. Flame test methods, bending test methods and dynamic mechanical analysis (DMA) were used to evaluate the samples. Finally, the measurement was supplemented by an analysis of fracture surfaces using a scanning electron microscope (SEM). The addition of additives improved the fire resistance of the prepared materials. The mechanical and thermomechanical properties of the prepared materials differed significantly depending on the applied fillers and their content.

## **KEYWORDS**

Composite material, particle composite, polyester resin, specific fillers, flame test, bending test, dynamic mechanical analysis (DMA), scanning electron microscopy (SEM).

KRHUT, Jiří. Aplikace specifických plniv do kompozitů a pozorování vlivu jejich obsahu na mechanické vlastnosti [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-26]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131778>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Petr Poláček.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

---

podpis studenta

*Poděkování: Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu práce Ing. Petrovi Poláčkovi, Ph.D za jeho znalosti a čas, který této práci věnoval. Dále děkuji Mgr. Veronice Pavliňákové, Ph.D za pomoc při provedení SEM analýzy a Ing. Janu Hajzlerovi, Bc. Michalu Šimonkovi a Bc. Kamilu Novotnému za cenné rady v průběhu měření a zpracování dat.*

# OBSAH

ÚVOD.....	8
<b>1. TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>9</b>
1.1. Kompozitní materiály.....	9
1.2. Matrice .....	10
1.2.1. Termoplastická matrice .....	11
1.2.1.1. Struktura.....	11
1.2.1.2. Charakteristika termoplastických matic.....	11
1.2.2. Reaktivní pryskyřice .....	12
1.2.2.1. Vytvrzování reaktoplastických pryskyřic .....	12
1.2.2.2. Nenasycené polyesterové pryskyřice .....	14
1.2.2.3. Vinylesterové pryskyřice .....	16
1.2.2.4. Epoxidové pryskyřice.....	17
1.2.2.5. Fenolické pryskyřice .....	17
1.3. Částicové kompozity .....	17
1.3.1. Částicová plniva .....	18
1.3.1.1. Chemismus částicových plniv .....	18
1.3.1.2. Morfologie a velikost částic .....	19
1.3.2. Vliv plniv na reologické vlastnosti kompozitu .....	19
1.3.3. Vliv plniv na tepelné vlastnosti kompozitu.....	20
1.3.4. Vliv plniv na mechanické vlastnosti kompozitu .....	21
1.3.4.1. Pevnost v tahu .....	21
1.3.4.2. Modul pružnosti .....	21
1.3.4.3. Rázová a vrubová houževnatost .....	22
1.3.4.4. Abrazivní opotřebení.....	22
1.3.5. Retardéry hoření.....	23
1.3.5.1. Retardéry hoření na bázi hydroxidu kovu .....	23
1.3.5.2. Retardéry hoření na bázi fosforu .....	25
1.3.6. Lehčená plniva .....	25
1.3.6.1. Duté mikrokoule.....	25
1.3.6.2. Expandované sklo.....	26
1.4. Zkoušky hořlavosti.....	27

1.4.1. Zkouška plamenem o výkonu 50 W při vodorovné a při svislé poloze vzorku .....	27
1.5. Mechanické zkoušky .....	27
1.5.1. Ohybové zkoušky .....	27
1.5.2. Dynamická mechanická analýza .....	28
1.6. Rastrovací elektronová mikroskopie .....	28
<b>2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>29</b>
2.1. Použité materiály .....	29
2.2. Použité přístroje .....	29
2.3. Příprava vzorků .....	29
2.4. Reologické vlastnosti nevytvrzených vzorků .....	31
2.5. Vytvrzení vzorků .....	31
2.6. Charakterizace vytvrzených vzorků .....	31
2.6.1. Zkouška plamenem o výkonu 50 W při vodorovné a při svislé poloze vzorku .....	31
2.6.2. Ohybové zkoušky .....	32
2.6.3. Dynamická mechanická analýza .....	33
2.6.4. Rastrovací elektronová mikroskopie .....	33
<b>3. VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>34</b>
3.1. Reologie .....	34
3.2. Zkouška plamenem o výkonu 50 W při vodorovné a při svislé poloze vzorku .....	39
3.3. Ohybové zkoušky .....	40
3.4. Dynamická mechanická analýza .....	43
3.5. Rastrovací elektronová mikroskopie lomových ploch .....	45
<b>4. ZÁVĚR .....</b>	<b>58</b>
<b>5. POUŽITÁ LITERATURA .....</b>	<b>60</b>
<b>6. SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>62</b>
6.1. Seznam použitých zkratk .....	62
6.2. Seznam použitých symbolů .....	63
<b>7. PŘÍLOHY .....</b>	<b>64</b>

## ÚVOD

Užívání syntetických polymerních materiálů posunulo lidstvo bez pochyby do věku polymerů. Nejedná se ovšem o zcela dokonalé materiály. Relativně špatné mechanické vlastnosti a vysoká hořlavost staví inženýry do nelehkých pozic při navrhování některých výrobků. Aplikací různých druhů částicových plniv se však vybrané vlastnosti polymerních materiálů dají podstatně vylepšit či úplně změnit. Částicové kompozity s reaktoplastickou maticí v průběhu času našly své uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích včetně automobilového průmyslu, kde jsou na užívané materiály kladeny vysoké nároky na hmotnost, mechanické vlastnosti a na hořlavost materiálu.

V této práci bude studován vliv přídavku specifických plniv do polyesterové matrice na vybrané mechanické a termomechanické vlastnosti výsledného kompozitního materiálu. Součástí této práce je i vyhodnocení reologických vlastností aditivovaných pryskyřičných systémů, zkoušky hořlavosti stanovené pomocí normy ČSN EN 60695-11-10, a také analýza lomových ploch vytvrzených vzorků pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM).

První část této bakalářské práce je věnována definici základních pojmů a dějů, ze kterých tato práce vychází. Tato část rovněž obsahuje základní charakterizace některých nejpoužívanějších polymerních matic, částicových plniv a jejich vliv na vybrané vlastnosti kompozitních materiálů. Konec první části je pak věnován charakterizaci použitých metod. Druhá část je věnována experimentální části, ve které je podrobně a strukturovaně popsán průběh přípravy a následné charakterizace připravených materiálů. Třetí část této bakalářské práce je věnována výsledkům a diskuzi. Závěr obsahuje stručný souhrn klíčových výsledků a navržené postupy a metody pro případné další navazující práce.

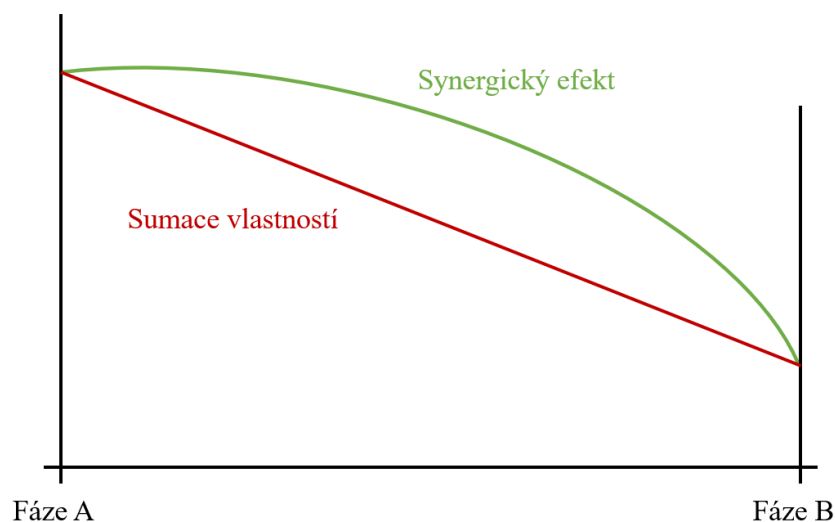
# 1. TEORETICKÁ ČÁST

V této kapitole budou definovány základní pojmy, ze kterých tato práce vychází. Bude provedena charakteristika kompozitních materiálů, vybraných polymerních matic, dále částicových plniv a jejich vliv na některé vlastnosti kompozitních materiálů. Poslední část je věnována popisu použitých metod a zkoušek.

## 1.1. Kompozitní materiály

Jedná se o heterogenní materiály s ostrým rozhraním mezi fází kontinuální (matricí) a fází diskontinuální (výztuží). Za kompozitní materiál lze za současného chápání považovat materiál takový, jenž se skládá minimálně ze dvou fází, lišících se v chemických a fyzikálních vlastnostech, který obsahuje výztuže, či plniva v zastoupení větším než 5 %, a který byl připraven kombinací původních složek [1].

Kompozitní materiály vykazují tzv. synergický efekt (obrázek 1), kdy výsledný materiál dosahuje vlastností, které neodpovídají prosté sumaci vlastností jednotlivých fází. Dalším charakteristickým jevem, které kompozitní materiály, oproti homogenním materiálům, mnohdy vykazují je anizotropie, která je zapříčiněna rozdílnou prostorovou orientací výztuže či plniva v matrici [1; 2].



Obrázek 1: Synergický efekt [2].

Kombinací organických polymerů skrze inkorporaci organických či anorganických aditiv vznikají, až na výjimky, více fázové systémy obsahující různě rozprostřená aditiva v kontinuální polymerní fázi. Výsledný kompozitní materiál má charakteristickou mikro či makrostrukturu, která zapříčiňuje konečné vlastnosti materiálu. Mezi hlavní důvody užívání aditiv patří:

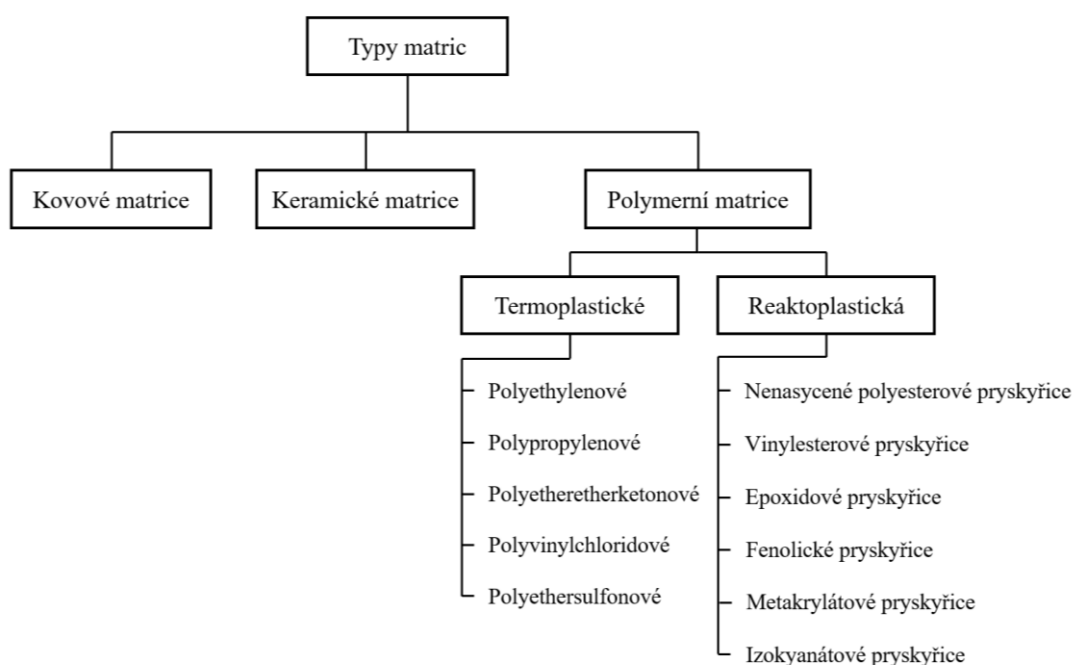
- modifikace nebo zlepšení vlastností
- redukce ceny
- zlepšení a kontrola výrobních charakteristik [3; 4; 5].

## 1.2. Matrice

Jako matrice se označuje spojitá fáze v kompozitním materiálu, která přenáší napětí na vyztužující složku, spojuje jednotlivé části výztuže, zajišťuje stálost polohy výztuže, zabraňuje rozvoji křehkého lomu, zabezpečuje ochranu výztuže před korozi i abrazií a udává kompozitu tvar [4; 6].

Volba matrice má přímý dopad na mnohé mechanické, dielektrické a fyzikální vlastnosti výsledného materiálu. V dnešní době se pro specifické účely využívají k výrobě různé typy matric. Nejrozšířenějšími druhy matric jsou polymerní, kovové a keramické (obrázek 2) [7].

Studium matric je v dnešní době soustředěno především na matrice polymerní. Matrice kovové a keramické jsou relativně novým odvětvím. Ve srovnání s polymerními matricemi odolávají vyšším teplotám a mají vyšší pevnosti, ale neodolávají korozním prostředím tak dobře, jako matrice polymerní. Pro mnohé aplikace jsou více než vhodné, nicméně vysoké ekonomické a zpracovatelské nároky zatím zabraňují jejich širšímu využití [7].



Obrázek 2: Vybrané typy kompozitních matric [7].

Kompozity s polymerními matricemi disponují výbornými mechanickými vlastnostmi, malou tepelnou roztažností a nízkou hustotou. Mnoho polymerních matric také dlouhodobě odolává vysoce korozivním prostředím. Oproti matricím kovovým a keramickým mají polymerní matrice nižší hustotu a vyšší vrubovou a rázovou houževnatost. Značnou výhodou těchto kompozitů je také jejich snadnější výroba a zpracování, než je to u kompozitů obsahující matrice jiné. Důvodem jsou relativně nízké procesní teploty. Zpracovatelské teploty obvyklých reaktoplastických matric se pohybují od laboratorních teplot po 200 °C. Zpracovatelské teploty standardních termoplastických matric se pohybují od 300–400 °C [2; 5].

Mezi faktory omezující konstrukční využití nevyztužených či neplněných polymerů patří velmi nízký modul pružnosti (do 6 GPa), nízká pevnost a vysoká křehkost [3; 4].

### 1.2.1. Termoplastická matrice

Termoplasty jsou polymery, které jsou za normální teploty pevné látky. Teprve po zahřátí, zpravidla nad 200 °C je lze převést z pevného do plastického stavu, ve kterém je lze zpracovávat. Díky vysoké viskozitě taveniny je však zpracování problematické [2; 4; 5].

#### 1.2.1.1. *Struktura*

Většina termoplastů je amorfních. Jejich makromolekuly zauímají zcela nepravidelné pozice vzájemně propletených, statistických klubek. Částečné uspořádání některých částí molekuly na větší vzdálenosti se však může naskytnout, což vede ke vzniku krystalického podílu. Podíl krystalické fáze se obvykle pohybuje v rozmezí od 10 % do 80 %. Tendence ke krystalizaci je ovlivňována následujícími faktory:

- délkou molekuly
- stereoregularitou postranních skupin
- objemem postranních skupin
- větvením řetězce [5].

Semikrystalické termoplasty, např. polyetheretherketon (PEEK), mají sklony ke krystalizaci na fázovém rozhraní, kde samotné rozhraní slouží jako nukleační jádro. Plnivo, či výztuž je v těchto kompozitech často obklopená krystalickou fází, což má za následek výrazně pevnější vazbu mezi fázemi, a tedy i lepší přenos mechanického napětí. V praxi jsou z tohoto důvodu mnohdy upřednostňovány semikrystalické termoplasty před amorfními, i přes to, že některé mají podstatně lepší mechanické vlastnosti [2; 5].

#### 1.2.1.2. *Charakteristika termoplastických matic*

Pro termoplasty je charakteristická teplota skelného přechodu  $T_g$  a teplota tání  $T_m$ , která je zpravidla vyšší než  $T_g$ . Teplota skelného přechodu je definována jako teplota, kdy při zahřívání polymeru dochází ke snižování elastického modulu, tedy k měknutí polymeru a jeho přechodu do kaučukovitého stavu. Jedná se také o teplotu, při níž termoplast při chlazení tuhne. Teplota skelného přechodu je charakteristická pro každý termoplast a závisí na molekulové struktuře daného polymeru [3; 5].

K výrobě kompozitů s termoplastickými maticemi se v dnešní době nejčastěji využívají polyethylen (PE), polypropylen (PP), polyamid (PA), polykarbonáty (PC) a polyetheretherketon (PEEK). Zejména PEEK se v dnešní době stává atraktivním materiálem pro výrobu tepelně odolných kompozitů [5]. V tabulce 1 je uveden souhrn vybraných mechanických vlastností některých termoplastických matic.

Tabulka 1: Vlastnosti vybraných termoplastů [3; 8].

matrice	hustota [g·cm <sup>-1</sup> ]	modul pružnosti v tahu [GPa]	pevnost v tahu [MPa]	deformace do lomu [%]
LDPE	0,91–0,93	0,1–0,5	8–10	600
HDPE	0,94–0,97	0,7–1,4	18–35	400–800
PP	0,90	1,1–1,5	28–41	10–700
PA	1,42	2,8–3,4	76–83	60–300
PC	1,21	2,1–2,8	62–76	110–130
PEEK	1,31	3,8	70	50–150

Termoplastické matrice jsou oproti reaktoplastickým matricím houževnatější, což je způsobeno jejich převážně lineární strukturou a absencí příčných vazeb mezi molekulami. Jednotlivé lineární řetězce tak mohou po sobě klouzat. Tento kluzový mechanismus spotřebovává energii a tedy zvyšuje houževnatost termoplastů. Na rozdíl od reaktoplastických kompozitů je lze tepelně tvarovat. Dalšími výhodami jsou nižší výrobní náklady, možnost opravy (svažování) a recyklace kompozitu [5].

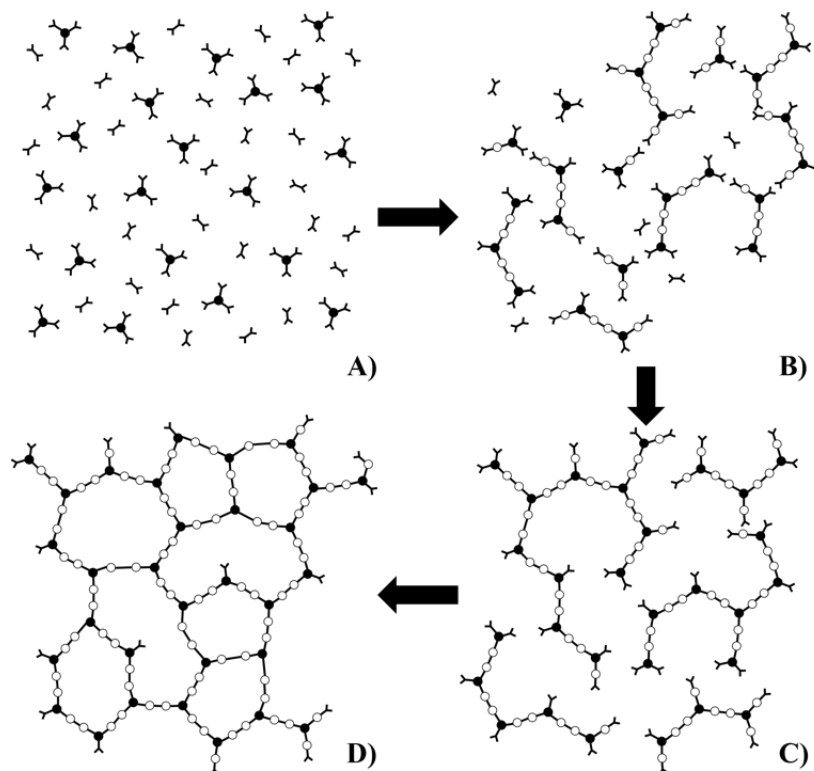
Nicméně zpracování termoplastických kompozitů přináší i některé technologické výzvy. Oproti reaktoplastickým jsou termoplastické matrice vysoce viskózní, což výrazně limituje výrobní technologie. Dalším limitujícím faktorem jsou vysoké zpracovatelské teploty a obecně nižší odolnost vůči korozivním prostředím [4; 5].

## 1.2.2. Reaktivní pryskyřice

Reaktivní pryskyřice, jakožto skupina reaktoplastů, jsou nejčastěji používanými matricemi pro výrobu polymerních kompozitů. Jedná se standardně o kapalné či tavitelné, ve výchozím stavu nízkomolekulární pryskyřice, které se samostatně nebo za přítomnosti tvrdidel (iniciátorů, katalyzátorů, urychlovačů, apod.) obvykle vytvrzují polyadici nebo polymerací bez odštěpení nízkomolekulárních těkavých složek. Ve výchozím stavu se reaktivní pryskyřice lépe zpracovávají díky nižším viskozitám a zpracovatelským teplotám. Vytvrzením získává výsledný kompozit své konečné vlastnosti. Dosahují vysokých hodnot pevnosti a tuhosti, nicméně jsou mnohdy křehké a jejich tažnost se pohybuje v řádu procent [4].

### 1.2.2.1. Vytvrzování reaktoplastických pryskyřic

Během procesu vytvrzování, který zpravidla probíhá za zvýšené teploty, tlaku, či přidáním tvrdidel a urychlovačů, dochází k tvorbě nových vazeb mezi molekulami pryskyřice, katalyzátoru a komonomeru a systém tak přechází z kapalné fáze do fáze pevné. Výsledkem vytvrzování reaktoplastických pryskyřic je vznik trojrozměrně zesíťovaného materiálu (obrázek 3). S tímto procesem souvisí vývoj tepla, všeobecné zvýšení viskozity a objemová kontrakce. Vytvrzování reaktoplastických systémů je ireverzibilní reakce. Výsledný produkt tak není možno po vytvrzení nějak dotvářet mechanicky či termicky, na rozdíl od kompozitů s matricí termoplastickou [4].



Obrázek 3: Obecný průběh zesítnění reaktivních pryskyřic [9].

K exotermii, vývinu tepla, dochází během tvorby nových vazeb mezi molekulami reaktantů. Působením exotermního reakčního tepla je reakční systém zahříván, čímž je reakce urychlena. Po vytvrzení reakční teplo klesá a k reakci zbylých dvojných vazeb je potřeba dodat energii ve formě zahřívání [4].

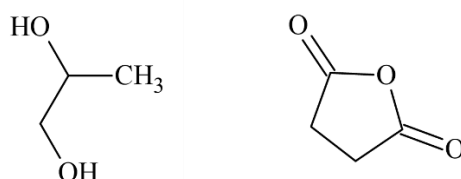
Jedním ze základních znaků vytvrzování je želatinace systému. Stav, při kterém vzniká první molekula s nekonečně vysokou molekulovou hmotností, je bod gelace. V tomto bodě již není pryskyřice rozpustná v rozpouštědlech a není již, vzhledem ke své konzistenci, zpracovatelná jako kapalina. Stupeň konverze při dosažení bodu gelace se liší v závislosti na typu pryskyřice, pohybuje se v hodnotách 20–60 %. Doba gelace je časový údaj, ve kterém nastává bod gelace, společně s dobou zpracovatelnosti, určuje čas, ve kterém by měl být reakční systém zpracován po smísení jednotlivých složek [3; 4].

Vytvrzování je podstatným faktorem při zpracování pryskyřice. Úplné vytvrzení pryskyřice je definováno nejvyšší možnou  $T_g$ , nejvyšším možným počtem zesítnění či nemožností průběhu další reakce, které bylo prokázáno vhodnými zkušebními metodami (např. diferenciální snímací kalorimetrií – DSC). Nedostatečné vytvrzení působí negativně na téměř všechny vlastnosti výsledného materiálu. Nedotvrzené reaktoplastické pryskyřice jsou méně odolné proti korozi, mají zhoršené mechanické vlastnosti a sklony k samovolnému dotvrzení časem, což je zejména u konstrukčních dílů problematické, jelikož dotvrzení doprovází další objemové smrštění či deformace. U nevytvrzených pryskyřičných systémů obsahující reaktivní monomer často dochází k emisím těkavých látek (např. styrenu), stupně vytvrzení těchto systémů jsou zejména pro využití v potravinářském průmyslu přísně regulované [3; 4; 5].

### 1.2.2.2. *Nenasycené polyesterové pryskyřice*

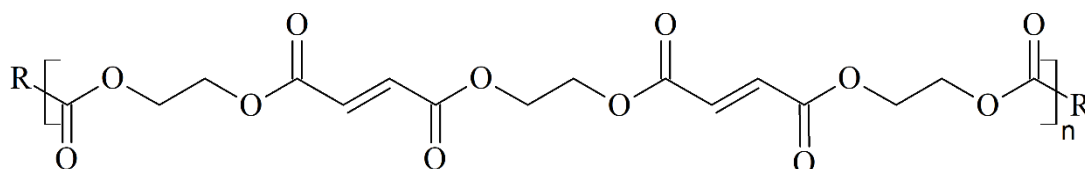
Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP-R) jsou bezbarvé až nažloutlé pryskyřice známé od už roku 1936. Tímto pojmem je myšlen roztok oligomerních lineárních molekul nenasycených polyesterů, které ve svých molekulách obsahují různý počet reaktivních dvojných C=C vazeb, v polymerace schopném rozpouštědle, jak lze pozorovat na obrázku 5. Jako rozpouštědlo je často používán styren, neboť vedle snížení viskozity, a tedy zlepšení zpracovatelnosti polyesterové pryskyřice, působí také při vytvrzování, jako kopolymerační monomer [3; 4; 10].

Nenasycené polyesterové pryskyřice se vyrábí esterifikací karboxylových kyselin, či jejich anhydridů, s organickými alkoholy. Vznik dlouhých polyesterových řetězců je podmíněn přítomností minimálně dvou funkčních skupin obou reagentů. Mezi nejčastější kyseliny, respektive anhydridy, pro výrobu UP-R patří kyselina maleinová a její anhydrid (viz Obrázek 4, vpravo). Kyselina maleinová však během esterifikace izomeračně přechází na kyselinu fumarovou. Z glykolů se jedná především o 1,2-propylenglykol (viz Obrázek 4, vlevo). Čisté UP-R ve svých řetězcích obsahují pouze alternující propylenglykol a kyselinu maleinovou či fumarovou. Kvůli vysoké reaktivitě a nevyhovujících mechanických vlastnostech těchto pryskyřic se však v praxi nevyužívají. Téměř vždy jsou do polyesterových řetězců zakomponovány molekuly tzv. modifikujících kyselin, které tyto vlastnosti výrazně zlepšují. Nejčastějšími modifikačními kyselinami jsou izomery kyseliny ftalové a ftalanhydrid. Obsah těchto kyselin v řetězci polyesteru nabývá hodnot až 60 molárních procent [3; 10].



Obrázek 4: Strukturní vzorec propylenglykolu (vlevo) a anhydridu kyseliny maleinové (vpravo).

Esterifikace probíhá v tavenině při 180–220 °C v inertní atmosféře po dobu několika hodin. Za vhodných reakčních podmínek je možno dosáhnout mnohonásobné esterifikace a vzniku oligomerů obsahující alternující původní komponenty. Po zreagování je následně směs ochlazená přibližně na teplotu 90 °C a rozpuštěna v reaktivním monomeru [3].



Obrázek 5: Strukturní vzorek UP-R.

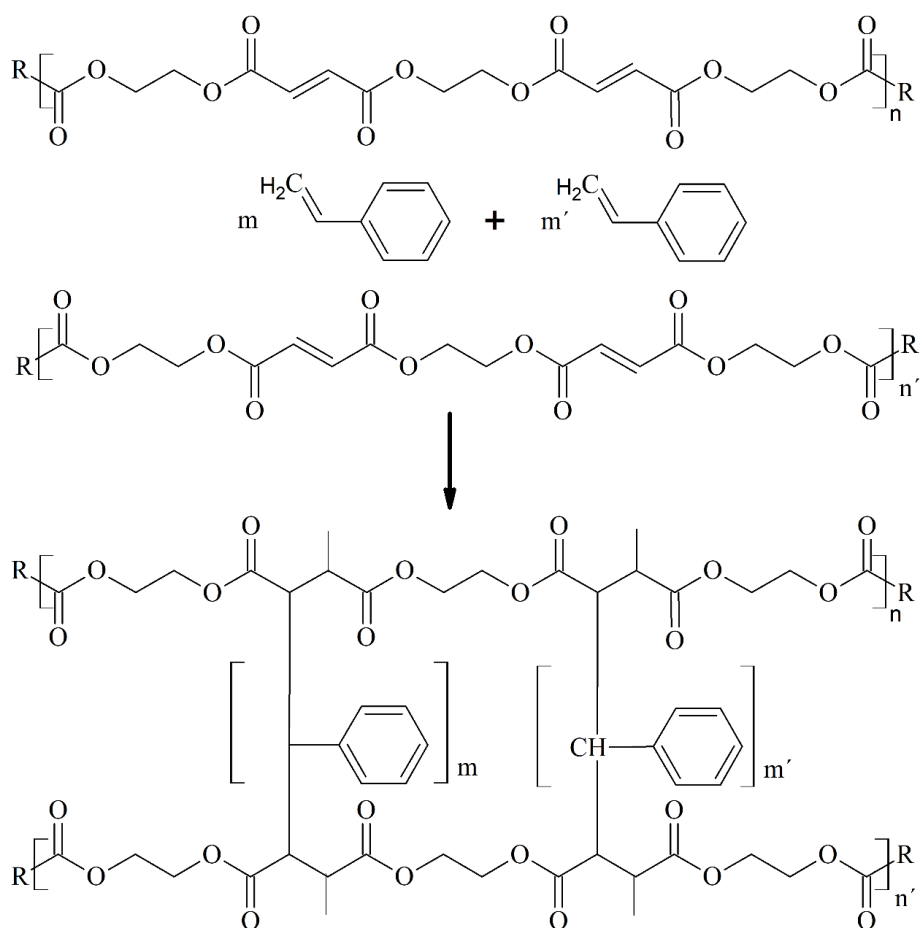
Hodnota  $n$  určuje délku řetězce polyesteru, molekulovou hmotnost a také do značné míry souvisí s viskozitou. Řetězce o vyšší molekulové délce vykazují lepší korozní odolnost, avšak vyšší viskozitu, čímž se zhoršuje jejich zpracovatelnost [3].

Velká chemická reaktivita a nízká odolnost v korozivním prostředí, zejména v silně alkalickém, je zapříčiněna přítomností zbytkových karboxylových skupin a častým napadáním esterových skupin uvnitř řetězce. Napadení esterových skupin agresivními molekulami je možno předejít zařazením stericky objemnější aromatické dikyseliny do řetězce polyesteru. Zařazení rozvětvených diolů (propylenglykol) rovněž napomáhá odstínění náchylných esterových vazeb [3].

Reaktivní rozpouštědla se používají ke snížení viskozity a reaktivity samotných UP-R. Tato rozpouštědla musí disponovat nízkou těkavostí, dobrou rozpouštěcí schopností pro polyester, hygienickou nezávadností, dobrou cenou a dobrými vlastnostmi výsledných produktů. Rychlost kopolymerace rozpouštědla musí být srovnatelná nebo vyšší než rychlost homopolymerace samotného reaktivního rozpouštědla. V dnešní době je nejčastěji používaný styren, a to i jeho přes výrazný zápach, značnou těkavost, hořlavost a toxicitu. Obsah styrenu v UP-R musí být dostatečný, aby došlo při síťování k reakci ideálně všech dvojných C=C vazeb v polyesterovém řetězci. V ideálním případě by jedna molekula styrenu reagovala s dvěma dvojnými vazbami. Obvykle se do směsi přidává v nadbytku, protože během síťování dochází k jeho homopolymeraci a část během zpracování vytěká. Dalším opodstatněním přebytku styrenu je řízení viskozity. Obsah styrenu se obvykle pohybuje v rozsahu 30–50 % [3; 4].

Emise styrenu byla dlouhodobě středem diskuzí o ochraně ovzduší a životního prostředí. Regulace maximálních přípustných hodnot koncentrací monomerního styrenu při zpracování, vedlo jak k rozvoji vzduchotechnických a zpracovatelských oborů, tak i k vývoji samotných pryskyřic. Za účelem snížení emisí byly vyvinuty pryskyřice obsahující látky (parafín) migrující během zpracování na povrch, kde tvoří film, čímž omezují emise styrenu [4].

Vytvrzování probíhá radikálovým mechanismem, jak je vidět na obrázku 6. Iniciace reakce začíná rozpadem iniciátoru, nejčastěji organického peroxidu (např. dibenzoylperoxid – DPB). Rozpad je nejčastěji proveden dodáním energie, či přidáním urychlovačů (např. organické soli kobaltu nebo terciální aromatické aminy). Vzniklý radikál následně atakuje a otevírá nestabilní dvojnou C=C vazbu polyesteru a reaktivního monomeru. Vzniklý sekundární radikál pak reaguje s dalšími polyfunkčními molekulami za vzniku trojrozměrné sítě, což vede ke vzniku charakteristického gelu. Po dosažení bodu gelace dojde k výraznému omezení pohyblivosti řetězců, což zamezuje případné předčasné terminaci. Molekuly styrenu však stále mohou volně difundovat k stericky nebráněným dvojným vazbám a vázat se na ně. Dochází k výraznému zrychlení reakce. Po určité době dojde k omezení dostupnosti dvojných vazeb a na rostoucí řetězce se váže již pouze styren. V závěrečné fázi dochází k přenosu na nereagující radikály, které se následně inaktivují vzdušným kyslíkem. Zbytkové množství styrenu je vázáno van der Waalsovými silami uvnitř vzniklé struktury [3; 5].



Obrázek 6: Schéma vytvrzování UP-R [3].

Kvůli vysokému obsahu dvojných C=C vazeb v původních oligoesterových řetězcích dochází během vytvrzení k vysokému objemovému smrštění. Toto smrštění nabývá hodnot až 14 % [3; 4].

### 1.2.2.3. Vinylesterové pryskyřice

Vinylesterové pryskyřice (VE-R) mají oproti UP-R dvě hlavní přednosti, a to vyšší chemickou odolnost, která je způsobena především polohou dvou esterových skupin na koncích řetězce a vyšší houževnatost. Na rozdíl od UP-R je vytvrzená VE-R zesíťovaná přes dvojně vazby vinylových skupin pouze na koncích oligoesterových řetězců. Při působení mechanického napětí dochází snadněji ke konformačním změnám, což má za následek lepší schopnost VE-R dissipovat tuto energii molekulárními relaxacemi. Molekula se tak při zatížení může prodloužit, čímž VE-R dosahují tažnosti vyšší než 6 % [3; 4].

V dnešní době se vyrábí tři druhy VE-R. Prvními dvěma VE-R druhy jsou na bázi epoxidu z bis-fenolu A a na bázi epoxidového novolaku. Ty se vytvrzují reakcí dvojných C=C vazeb na koncích jejich řetězce se styrenem, podobně jako UP-R. Třetím typem VE-R jsou vinylesteruretany, kdy během vytvrzování reagují sekundární hydroxylové skupiny koncových esterů s polyizokyanáty za vzniku uretanových můstků [4].

Stejně jako UP-R jsou VE-R rozpouštěny v reaktivním monomeru, nejčastěji styrenu. Jeho obsah se pohybuje okolo 35–50 %. Vytvrzování probíhá obdobným mechanismem jako u UP-R [4].

#### **1.2.2.4. Epoxidové pryskyřice**

Epoxidové pryskyřice (EP-R) jsou za standardních teplot kapalné až pevné látky, které ve svém řetězci obsahují minimálně jednu, obvykle však dvě či více epoxidových (oxiranových) skupin, tedy trojčlenných kruhů obsahující jeden atom kyslíku a dva atomy uhlíku. Tato skupina se ochotně otevírá za působení mnoha typů látek obsahující aktivní vodíkové atomy. Základním mechanismem vytvrzování EP-R je polyadice, nedochází tedy k odštěpování vedlejšího nízkomolekulárního produktu. Nejedná se o reakci řetězovou, nárůst viskozity je postupný a systém geluje mnohem pomaleji než např. UP-R. Na rozdíl od jiných reaktivních pryskyřic (UP-R, VE-R), kde tvrdidlo slouží pouze jako donor radikálu, se tvrdidlo v epoxidových systémech přímo účastní reakce a po vytvrzení je součástí zesíťované EP-R. Během procesu vytvrzování jeví EP-R významnou objemovou stálost. Polymerační smrštění nabývá hodnot okolo 2 % [3; 4; 5].

Vytvrzené epoxidové pryskyřice vykazují nejlepší mechanické a elektrické vlastnosti, jsou stabilní v širokém pásmu teplot a odolávají vodě, kyselinám i zásadám a některým organickým rozpouštědlům. Významná je také jejich výborná adheze. Kvůli vysoké pořizovací ceně a náročnému zpracování jsou však aplikace EP-R omezeny na odvětví s vysokými nároky na výrobek [3; 4].

#### **1.2.2.5. Fenolické pryskyřice**

Fenolické pryskyřice (PF-R) jsou pevné či kapalné kondenzační produkty fenolů s 30–50% roztoky aldehydů. Jednotlivé varianty těchto pryskyřic se liší v použitých surovinách, či v různých molárních poměrech (fenol/formaldehyd) výchozích reaktantů. Při molárním poměru fenol/formaldehyd 1:1,2–2,5 vznikají při alkalické kondenzaci rezoly, při přebytku fenolu v poměrech 1:0,5–0,9 a kyselé kondenzaci pak novolaky. Síťování fenolických pryskyřic je polykondenzační reakcí. Jako vedlejší produkt vzniká voda či amoniak [4].

Jejich podíl v celkové výrobě polymerních kompozitů je nízký. Jedná se o velice křehké materiály, které na světle hnědnou a jejich výroba je omezena vznikem těkavých látek. Mezi jejich vlastnosti však patří výborná nehořlavost, i bez přísad retardérů hoření, nízká hustota a toxicita kouřových plynů [4].

### **1.3. Částicové kompozity**

Využití tradičních polymerních materiálů v konstrukčních aplikacích je značně limitováno jejich pevností, tuhostí a tepelnou odolností. Přidáním sekundární komponenty v podobě prášku je dosaženo kompozitního materiálu, který stejně jako ostatní kompozity vykazuje zlepšené vlastnosti oproti původním složkám [3].

Jejich historie sahá do 60. let 20. století, kdy se začaly využívat jednoduchá levná částicová plniva k „naplnění“ v té době jinak velice drahých polymerních materiálů. Postupem času však

došlo k rozvoji a v dnešní době již více než 60 % celkového objemu vyrobených plastů je dále zpracováváno jejich plněním [3].

Princip zpevnění a vyztužení částicových kompozitů je od vláknových zcela odlišný. V částicovém kompozitu je nositelem tuhosti jak plnivo, tak polymerní matrice, přičemž role matrice se zvyšuje s klesajícím obsahem plniva [3; 11].

### 1.3.1. Částicová plniva

Pod pojmem částicová plniva jsou zahrnovány pevné částicové materiály (organické i anorganické), které mohou mít nepravidelný, jehlicovitý, vláknitý, kulovitý či deskovitý tvar, a které jsou v relativně velkých množstvích přidávány do polymerních materiálů. Jedná se obvykle o tuhé, s matricí nemísitelné materiály, v nichž zaujímají primárně dispergované uspořádání. Mezi nejčastěji užívaná plniva patří mastek, uhličitan vápenatý, slída, wollastonit a baryt. Částicová plniva se využívají zejména jako:

- modifikátory mechanických vlastností
- retardéry hoření
- modifikátory elektrických a magnetických vlastností
- modifikátory povrchových vlastností [12].

Při volbě vhodného částicového plniva je třeba vzít v potaz hned několik činitelů výrazně ovlivňujících konečné vlastnosti kompozitního materiálu. Mezi tyto parametry patří chemická podstata, hustota, tvrdost, velikost a tvar částic, dále také termické i optické vlastnosti a v neposlední řadě konečná cena výrobku zahrnující náklady na pořízení a zpracování vzniklého materiálu [11; 12]

#### 1.3.1.1. Chemismus částicových plniv

Částicová plniva lze z hlediska reaktivity dělit na reaktivní a inertní. Příkladem reaktivního částicového plniva je hydroxid hlinitý, který reaguje jak s kyselými, tak zásaditými látkami velmi ochotně. Většina silikátových materiálů patří mezi plniva inertní. Reagují pouze se silnými kyselinami či zásadami. Ve většině případů však není vnitřní chemické složení částicového plniva podstatné. Přítomnost nečistot v plnivu ovšem způsobuje mnoho problémů. Často se jedná o nechtěné zbarvení, opotřebení zařízení, zhoršení jeho stability a mechanických vlastností. V některých případech může k těmto problémům stačit pouze stopová koncentrace nečistot [11; 13].

Zatímco vnitřní složení částicového plniva má pouze malý dopad na výsledné vlastnosti kompozitního materiálu, chemismus povrchu částicového plniva je podstatný hned z několika důvodů. V první řadě má přímý dopad na sílu mezifázové interakce mezi plnivem a polymerní matricí. Tato interakce je kritická pro mnohé vlastnosti kompozitu. Zatímco většina aplikací preferuje silnou a pevnou vazbu, některé aplikace, například mikroporézní filmy preferují slabou vazebnou interakci. K úpravě mezifázových interakcí se využívá tzv. spojovacích činidel. Jedná se o látky schopné reagovat jak s polymerní matricí, tak s povrchem plniva za vzniku vazby. Tyto látky jsou pro každý druh částicového plniva charakteristické [11; 13].

### 1.3.1.2. Morfologie a velikost částic

Morfologii a velikost částic ovlivňuje jak chování jednotlivých složek, tak i následných kompozitů ve všech stádiích výroby i použití. Mají přímý dopad na tok prášku, chování směsi, viskozitu taveniny či pryskyřice a mechanické, tepelné i optické vlastnosti výsledného kompozitu [11].

Tvar částice je ovlivněn jejím původem, chemismem, krystalovou strukturou a dalším podstoupeným zpracováním. Nejběžnějšími tvary částic jsou kulovité, nepravidelné, jehlicovité atd. Většina běžně používaných plniv nabývá mikroskopických rozměrů, což vytváří potíže jak v měření, tak poté v charakterizaci a kvantifikaci jejich tvaru. Mnohdy dochází ke značné generalizaci, což vede ke vzniku nepřesných termínů. Dalším problémem bývá rozlišení primárních částic od agregátů a aglomerátů [11].

Termínem primární částice se označuje nejmenší částice, ze které je plnivo složeno. Jednotlivé částice velmi jemných plniv jsou mezi sebou velmi často vázány např. srůstem, tyto útvary se označují jako agregáty. Jak primární částice, tak agregáty mohou dále tvořit struktury, kde vzniká pouze slabá vazba, která je snadno rozbitelná. Tyto útvary se označují jako aglomeráty [13].

Morfologické rozdíly mezi jednotlivými částicemi jsou charakterizovány pomocí tvarového poměru TP, který je definován jako poměr největšího a nejmenšího rozměru dané částice. Pro částicová plniva nabývá TP hodnot  $< 10$  [11; 12]. Tabulka 2 obsahuje tvar částic a hodnoty TP vybraných částicových plniv.

Tabulka 2: Charakteristické tvary částicových plniv [12].

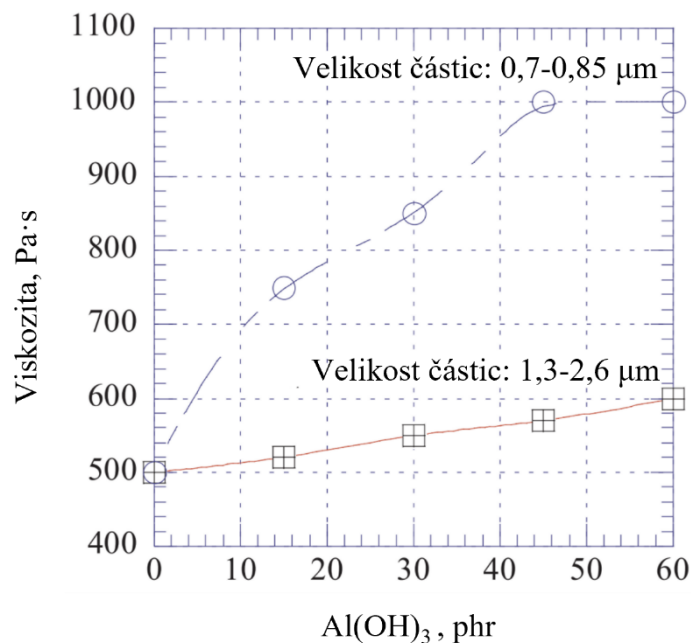
tvar částice	hodnota TP	příklady
kubický	1	kalcit, živce
kulovitý	1	skleněné sféry
blokový	1–4	křemen, kalcit, silica
deskový	4–30	kaolin, mastek, hydroxid hlinitý
vločkový	50–200+	slída, grafit, montmorillonitové jíly
vláknitý	20–200+	wollastonit, skelná vlákna, karbonová vlákna

Velikost částic plniva je jedním z nejrozšířenějších parametrů pro popis plniva. Většinou je udávána v mikronech ( $10^{-6}$  m). Pro popis průměrné velikosti částic je mnohdy užíváno termínu D50. Horní velikost částic je pak značena jako D98, kdy je 98% částic menších než tato hodnota. Alternativou k tomuto popisu velikosti částic je udání specifického povrchu částice. Obvyklé hodnoty specifického povrchu částicových plniv se pohybují v jednotkách až stovkách  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [11; 12].

### 1.3.2. Vliv plniv na reologické vlastnosti kompozitu

Přidáním plniva do pryskyřice či taveniny se výrazně změní její tokové vlastnosti. Inkorporace jakéhokoli plniva obecně viskozitu zvyšuje, nicméně trojrozměrná plniva, ve tvaru kuliček či pelet – např. mastek, mají na nárůst viskozity menší vliv než plniva jedno, či dvojrozměrná.

Velikost částic je dalším výrazným faktorem ovlivňující reologické vlastnosti. Jak je patrné z obrázku 7, použití částic s rozměry menšími než 1  $\mu\text{m}$ , má za následek výrazné zvýšení viskozity systému, díky silnější interakci plniva s polymerní matricí. Vhodný výběr distribuce velikosti částic pro dosažení chtěného obsahu plniva ve výsledném kompozitu může výrazně přispět k omezení tohoto nárůstu viskozity. Mezi další faktory ovlivňující reologické vlastnosti patří například tuhost plniva, jeho tendence k tvorbě agregátů, či aglomerátů a povrchové úpravy částicových plniv [14].



Obrázek 7: Vliv velikosti částic plniva na reologické vlastnosti systému [15].

### 1.3.3. Vliv plniv na tepelné vlastnosti kompozitu

Tepelná vodivost kompozitu udává, jak daný materiál vede teplo. Mnohá minerální částicová plniva mají vyšší objemovou tepelnou vodivost než polymery. Jejich inkorporací je dosaženo lepších zpracovatelských vlastností taveniny, či rychlejší disipace tepla v mnohých součástech například v chladičích. Koeficient tepelné roztažnosti popisuje expanzi či smrštění materiálu při zahřátí či ochlazení. Obecně mají polymery tuto hodnotu velmi vysokou, kdežto koeficienty některých minerálů jsou mnohem nižší. Začlenění těchto minerálů může efektivně snížit koeficient tepelné roztažnosti kompozitního materiálu. Tento efekt je většinou prospěšný, nicméně u částic vysokým poměrem TP dochází během zpracování k prostorové orientaci, což má za následek anizotropní smršťování, což vede k deformacím. Na částicová plniva je kladen nárok na vysokou teplotní stabilitu. Zatímco některé vykazují dobrou stabilitu, jiné mohou uvolňovat třeba vodu, která pak způsobuje problémy jako například pórovitost výrobku. Retardéry hoření jsou výjimkou. Jejich účinnost závisí na endotermickém rozkladu, doprovázeným uvolňováním vázané vody. K rozkladu dochází při teplotě nebo pod teplotou rozkladu samotné matrice [15].

### 1.3.4. Vliv plniv na mechanické vlastnosti kompozitu

#### 1.3.4.1. Pevnost v tahu

Zkoušky pevnosti v tahu jsou nejběžnější metodou testování plněných materiálů charakterizující jejich odolnost vůči mechanickému namáhání. Efekt obsahu plniva na výslednou pevnost v tahu popisuje rovnice 1,

$$\sigma_c = \sigma_m \cdot (1 - a\phi_p^b + c\phi_p^d), \quad (1)$$

kde  $\sigma_c$  je pevnost tahu kompozitu,  $\sigma_m$  je pevnost tahu matrice,  $\phi_p$  je objemový zlomek plniva a  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  jsou konstantami. Bez znalosti těchto konstant není možno určit, zdali s rostoucím obsahem plniva pevnost v tahu kompozitu roste či klesá. Konstanta  $a$  obvykle popisuje míru napětí. Konstanta  $b$  nabývá většinou hodnoty  $b = 0,67$ . Zbylé konstanty  $c$  a  $d$  popisují velikosti plniva. Čím menší velikost plniva je, tím větších hodnoty konstanty  $c$  a  $d$  nabývají. Různé modifikace rovnice a jejich konstant se využívají pro přesnější interpretaci experimentálních dat [15].

Výsledky tahových zkoušek jsou mnohdy prezentovány ve formě modulu pevnosti dle rovnice 2,

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F/A}{(l_1 - l_0)/l_0} \quad (2)$$

kde  $\sigma$  je tahové napětí,  $\varepsilon$  relativní prodloužení,  $F$  tažná síla,  $A$  obsah průřezu,  $l_0$  původní délka a  $l_1$  výsledná délka [15].

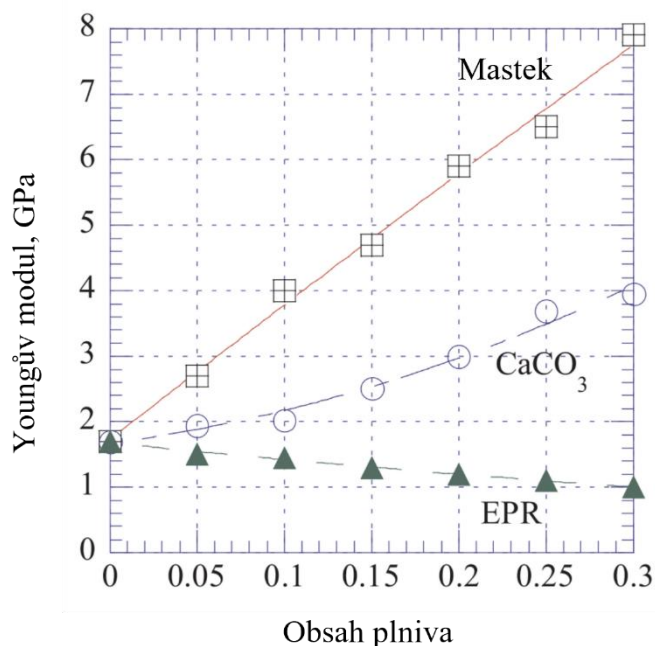
Pevnost plněného kompozitního materiálu je ovlivněna mnoha faktory. Z rovnice 1 vyplývá, že plniva obsahující malé částice (nanočástice, pyrogenní silika) obvykle přispívají ke zvýšení pevnosti. Pozitivní účinek má v jistých mezích také zvětšení poměru TP částic (slída). Závislost pevnosti na koncentraci plniva není lineární a obvykle dosahuje kritické koncentrace, nad kterou již přidavek dalšího plniva působí negativně. Vhodná povrchová úprava plniva, jejímž následkem je dobrá mezifázová interakce také zvyšuje pevnost výsledného kompozitu [15].

#### 1.3.4.2. Modul pružnosti

Modul pružnosti nebo také Youngův modul pružnosti je další často používanou charakteristikou plněných plastů. Dle modifikované Einsteinovy rovnice viskozity (rovnice 3) roste elastický modul  $E_p$  se zvyšujícím se obsahem plniva. Pro vysoké koncentrace plniva však přesnost predikované hodnoty modulu dle rovnice 3 klesá [15].

$$E_p = E_0 \cdot (1 + 2,5\phi + 14,1\phi^2) \quad (3)$$

Přidavek strukturálně rigidních částic toto pravidlo sleduje a na modul pružnosti působí pozitivně. Naopak přítomnost elastických částic modul pružnosti snižuje. Obrázek 8 znázorňuje závislost Youngova modulu pružnosti na obsahu různých typů plniv. Jak přidavek vápence tak mastku způsobil podstatný nárůst modulu, zatím co přidavek ethylen propylenového kaučuku (EPR) působil opačně. Prudký nárůst modulu pružnosti přidáním mastku je způsoben také vhodnou deskovitou strukturou a dobrou adhezí k matici [15].



Obrázek 8: Vliv vybraných druhů částicového plniva na modul pružnosti [15].

Pokles hodnoty Youngova modulu pružnosti může být zapříčiněn porušením mezifázové interakce, která bývá obvykle spojována s extenzivním mechanickým nebo termickým namáháním, degradací UV zářením, či dlouhodobým vystavením vodnímu prostředí.

#### 1.3.4.3. Rázová a vrubová houževnatost

Rázová houževnatost kompozitu je úzce spojena s jeho schopností rychlého absorbování energie. Oproti statickému namáhání se materiály jeví při dynamickém namáhání jako křehčí. V případě velmi houževnatých materiálů jsou zkušební vzorky opatřeny vrubem, v okolí vrubu dochází tedy ke koncentraci napětí, v těchto případech je pak hovořeno o tzv. vrubové houževnatosti [15].

Stejně jako u jiných mechanických vlastností jsou i faktory ovlivňující rázovou a vrubovou houževnatost komplexní a pro každé plnivo specifické. Ke zlepšení obecně přispívá přítomnost plniv s velkým TP poměrem částic, vysoká pevnost plniv a vhodná velikost. Naopak negativně mnohdy působí interakce plniva s matricí. Koncentrace v závislosti na vlivu plniva na rázovou či vrubovou houževnatost může působit jak kladně, tak záporně [15].

#### 1.3.4.4. Abrazivní opotřebení

K abrazivnímu opotřebení dochází v důsledku silné adhezivní interakce, mechanické únavy, koroze, kavitace atd. Většina minerálních plniv výrazně zvyšuje abrazivní opotřebení. Výběr vhodného plniva závisí na jeho koeficientu tření, jeho vlivu na jiné mechanické vlastnosti a dobré smáčivosti. Typickými plnivami pro snížení opotřebení jsou silikon, grafitový prášek či sulfid molybdeničitý. Přídavek slídy a oxidu zirkoničitého vykazuje také pozitivní efekt na snížení tohoto abrazivního opotřebení [15].

### 1.3.5. Retardéry hoření

Pod pojmem retardéry hoření jsou rozuměny sloučeniny, které kombinací fyzikálních a chemických mechanismů zvyšují tepelnou odolnost kompozitního materiálu. Zpomalují nebo zabraňují hoření, redukují vývoj kouře a odpadání hořících či žhavých kusů hmoty. Obecně se dají dělit do dvou skupin podle způsobu jejich aplikace na aditivní a reaktivní. Retardéry hoření mohou efektivně účinkovat v plynné, kondenzované fázi či v obou fázích současně [12; 13; 15].

#### 1.3.5.1. Retardéry hoření na bázi hydroxidu kovu

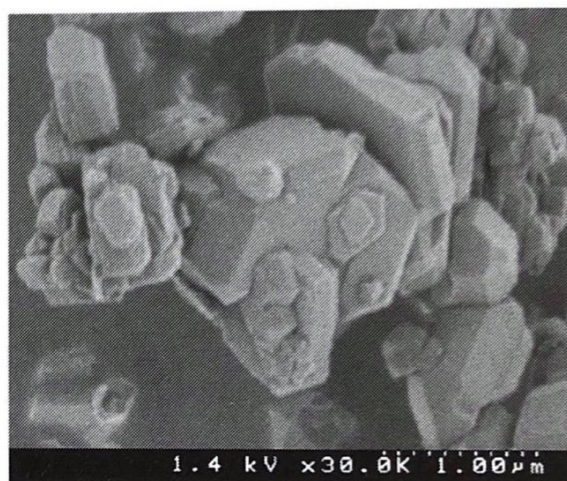
Hydroxidy kovů, zejména hydroxid hlinitý a hydroxid hořečnatý, retardují hoření několika mechanismy. Nejprve podléhají endotermickému rozpadu za uvolnění vody. Endotermická reakce efektivně odebírá tepelnou energii z okolí plamene, což vede k jeho ochlazení, a tedy k poklesu pyrolýzy v kondenzované fázi. Uvolněním vody dochází také k naředění vzdušného kyslíku schopného proniknout k plamenu. Reakcí také dochází ke vzniku vrstvy na povrchu polymeru, která dále chrání původní materiál nacházející se pod ní před další degradací a omezuje vývoj kouře. Většina těchto retardérů je aditivních, k efektivnímu potlačení hoření je potřeba vysokého obsahu těchto plniv, mnohdy nad 50 % [12; 13].

Hydroxid hlinitý  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , je za laboratorní teploty stabilní bílá práškovitá, či krystalická látka. Při překročení teploty 205 °C však začíná podstupovat endotermický rozklad za vzniku oxidu hlinitého ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a vody. V rozmezí 205 °C až 220 °C se jedná o kineticky pomalou reakci, ovšem při teplotách vyšších než 220 °C je reakce výrazně akcelerována. Během hoření dochází k ochlazení plamene a k tvorbě ochranné vrstvy složené z oxidu hlinitého [12; 15].

Hydroxid hlinitý je možné vyrábět ve varietě velikostí částic díky kontrole výrobního procesu mletí či precipitace. Mechanicky mletý hydroxid hlinitý disponuje širší distribucí částic, což má za následek menší prašnost, rychlejší inkorporaci do polymerní matrice a především nižší viskozitu směsi oproti precipitovanému hydroxidu. Hlavní rozdíl mezi oběma typy tkví v jejich morfologii. Zatímco precipitovaný hydroxid hlinitý utváří hexagonální destičkovité částice s užší distribucí částic, mletý  $\text{Al}(\text{OH})_3$  nabývá nepravidelné struktury, závislé na výrobním procesu (viz obrázek 9) [12].



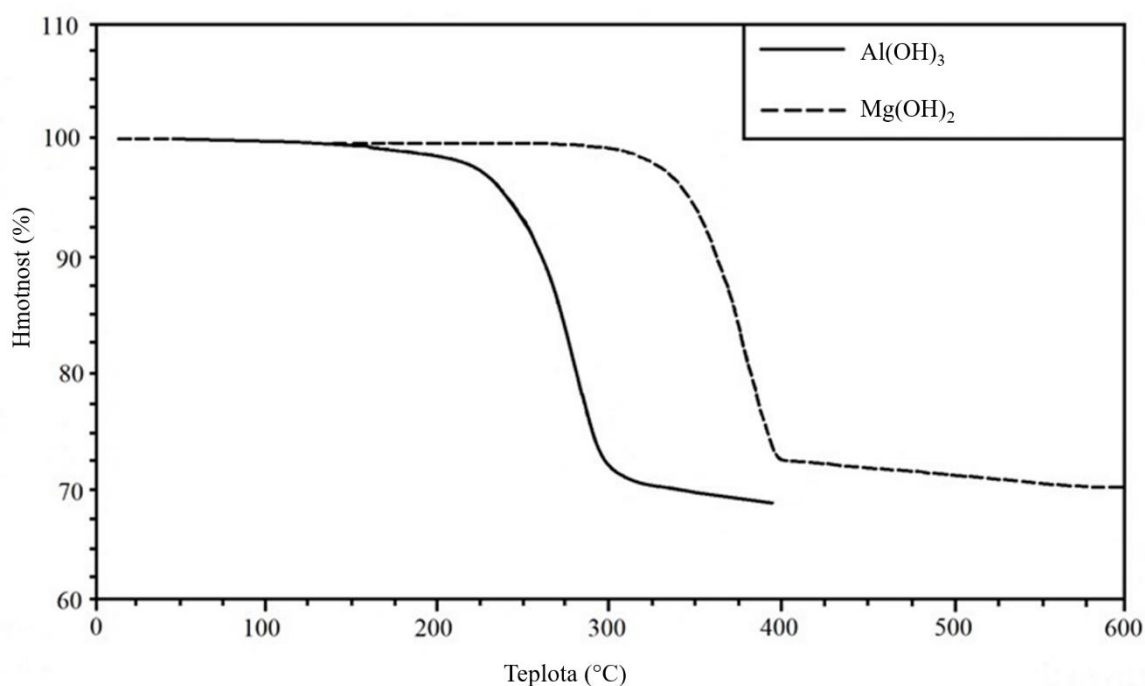
Mletý  $\text{Al(OH)}_3$



Precipitovaný  $\text{Al(OH)}_3$

Obrázek 9: Snímky z elektronové rastrovací mikroskopie (SEM) mletého  $\text{Al(OH)}_3$  (zvětšení 20 000) a precipitovaného  $\text{Al(OH)}_3$  (30 000) [12].

Hydroxid hořečnatý ( $\text{Mg(OH)}_2$ ) je bílé práškovité plnivo. Stejně jako jiné anorganické retardéry hoření je  $\text{Mg(OH)}_2$  třeba přidávat do polymerů ve velkých množstvích, většinou až 40–65 hm.%. Hydroxid hořečnatý funguje v mnohých ohledech podobně jako  $\text{Al(OH)}_3$ . Při hoření dochází k endotermické reakci, uvolnění krystalicky vázané vody a následné tvorbě ochranné keramické vrstvy. Na rozdíl od  $\text{Al(OH)}_3$  však k endotermickému rozkladu dochází asi až o 100 °C později, což umožňuje využití  $\text{Mg(OH)}_2$  v termoplastických matricích, či reaktoplastických pryskyřicích, kde zpracovatelské teploty přesahují 200 °C [12; 13]. Obrázek 10 ukazuje rozdílné chování  $\text{Al(OH)}_3$  a  $\text{Mg(OH)}_2$  při rostoucí teplotě.



Obrázek 10: Porovnání termické degradace hydroxidu hlinitého a hydroxidu hořečnatého [12].

### **1.3.5.2. Retardéry hoření na bázi fosforu**

Retardéry hoření na bázi fosforu patří mezi komerčně nejrozšířenější skupinu retardérů. V hojně míře se jako retardér využívá červený fosfor či soli organických sloučenin a heterocyklické sloučeniny, které fosfor ve své molekule obsahují [15].

Polyfosfát amonný anorganickou solí kyseliny polyfosforové a amoniaku s obecnou strukturou  $[\text{NH}_4\text{PO}_3]_n$ . Jedná se o stabilní a netěkavý retardér hoření bez obsahu halogenů. Teplota rozkladu je dána délkou řetězce. Teplota rozkladu dlouhých řetězců se pohybuje okolo 300 °C, krátké řetězce podléhají rozkladu již kolem teplot 150 °C. V kombinaci s  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dochází k synergickému efektu, což umožňuje snížit celkový obsah plniva v materiálu. Během procesu hoření dochází na povrchu materiálu, obsahujícího tyto typy retardérů, ke vzniku uhlíkové vrstvy, která izoluje materiál od dalšího hoření [12; 15; 16].

### **1.3.6. Lehčená plniva**

Nízko hustotní materiály s vysokou houževnatostí a dobrými izolačními vlastnostmi nacházejí v dnešní době čím dál tím větší uplatnění. Tyto materiály se dají lehce připravit inkorporací nízkohustotního plniva do matrice. V 50. letech byly představeny tzv. syntaktické pěny. Jedná se o kompozitní pěny, obsahující disperzi dutých mikrokuliček v matrici [17].

V dnešní době jsou syntaktické pěny užívané napříč spektrem inženýrských aplikací díky snadné manipulaci s výrobními procesy, jejich pěnové charakteristice, přizpůsobitelným vlastnostem konečného produktu a dostupností různých směsí matric a plniv. Mezi nejvýznamnější aplikace syntaktických pěn patří aplikace v námořním průmyslu, kde se díky jejich vysoké hydrostatické pevnosti a tuhosti, nízké nasákavosti při relativně nízkých hustotách uplatňují jako konstrukční materiály lodí, ponorek a jiných podmořských struktur. Významnou aplikací v námořním a ropném průmyslu je jejich využití v podvodních kabelech a potrubích, kde je využito jejich dobrých akustických a izolačních vlastností. Výhody syntaktických pěn také zaujaly inženýry v leteckém a kosmickém průmyslu. Jsou používány pro výrobu malých i velkých strukturálních částí motorových jednotek, stabilizérů, křídel letadel a různých panelů. Tyto kompozity jsou využívány jako dobré izolační a samozhášitelné materiály a dále pro jejich dobré tuhosti, absorpční, smykové a dielektrické vlastnosti a kvůli nízkým koeficientům tepelné roztažnosti oproti konvenčně používaným materiálům. Lehčené syntaktické pěny jsou dále hojně využívány v automobilovém průmyslu, kde pomáhají zlepšit kvalitu a snížit uhlíkovou stopu. Implementace syntaktických pěn má za následek snížení hustoty výrobku a redukci množství spotřebovaného materiálu. Využívají se k výrobě různých nestrukturálních panelů např. palubních desek. Mezi další významné aplikace syntaktických pěn patří stavební a elektronický průmysl [7].

#### **1.3.6.1. Duté mikrokoule**

Duté mikrokoule se v dnešní době vyrábí z mnoha materiálů, především ze skla, polymerů, keramiky nebo kovů. Jejich zavedením do matrice vznikají právě syntaktické pěny. Chemické vlastnosti jsou totožné s jejich prekurzorem. Dodávají kompozitům nízkou hustotu, vysokou teplotní odolnost, nízkou absorpci vlhkosti, a snižují jejich objemovou kontrakci.

Jsou charakterizovány výchozím materiálem, velikostí, hustotou a tloušťkou stěny. Často uváděným údajem je poměr poloměrů částice ( $\eta$ ), který je dán poměrem poloměru vnitřního ( $r_i$ ) a poloměru vnějšího ( $r_o$ ) dle rovnice 4 [17]:

$$\eta = \frac{r_i}{r_o} \quad (4)$$

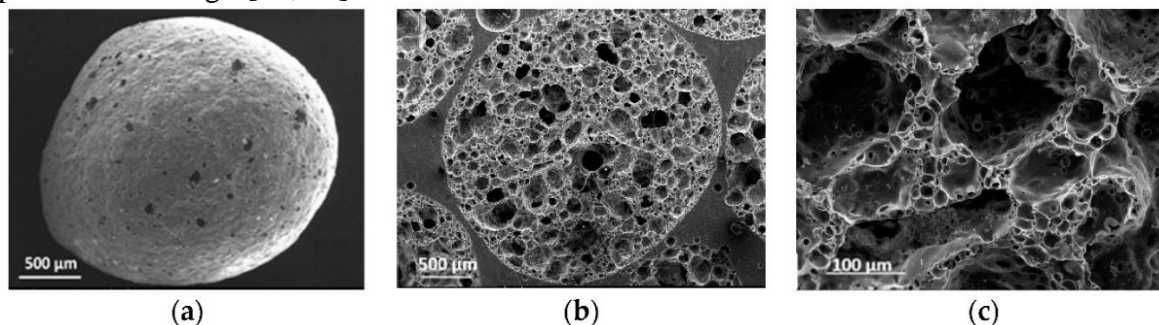
Pozitivní efekt na mechanické vlastnosti je díky sférickému tvaru plniva pouze malý. Největší výhody těchto částicových plniv jsou spojeny se zlepšením zpracovatelnosti, jelikož kulovitá plniva mají obecně nejmenší vliv na nárůst viskozity, a také s rozměrovou stálostí. Snížení hustoty kompozitů je nejdůležitější funkcí dutých mikrosfér [12; 17].

Duté skleněné mikrokoule jsou připravovány zahříváním drceného skla obsahující nadouvací činidla. Během procesu tavení částice, kvůli povrchovému napětí, zaujímají kulovitý tvar. Plyn vznikající působením nadouvadla expanduje a uvnitř mikrokoule vytváří dutinu [12].

Pevnost v tlaku plniva je spojena s tloušťkou stěny a jak lze předpokládat, s rostoucí hustotou částice roste i její pevnost v tlaku. Objemové hustoty jsou podstatně nižší, než se vyskytují u polymerů, nabývají hodnot od  $0,15\text{--}0,8\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , tyto hodnoty dále korespondují s pevností tlaku pohybující se od 2 do více než 150 MPa. Nízko hustotní částice jsou náchylné k rozbití a jejich fragmenty mohou poškozovat výrobní stroje, což omezuje jejich použití na nízkotlaké výrobní procesy. Duté skleněné mikrokoule s hustotami od  $0,6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  již ovšem vykazují dostatečné odolnosti k podstoupení výrobních procesů, jako například injekční vstřikování, či extruze. Jejich efekt na mechanické vlastnosti závisí na velikosti částice, obsahu plniva v matrici, na povrchových úpravách a na tloušťce stěny [12; 17].

### 1.3.6.2. *Expandované sklo*

Expandované sklo je dalším často užívaným plnivem k výrobě syntaktických pěn z důvodu nízké hustoty, ceny a vysoké pevnosti. Jednotlivé částice zaujímají většinou kulovitý tvar a převážně obsahují uzavřené póry, jak lze vidět na obrázku 11. Plnivo tak disponuje dobrou chemickou odolností a je dobrým tepelným i zvukovým izolantem a dobře pohlcuje aplikovanou energii [18; 19].



Obrázek 11: Snímky z rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) částice expandovaného skla: a) povrch částice; b) průřez částice; c) stěna póru [19].

Výroba expandovaného skla začíná ultra jemným drcením recyklovaného skla společně s pojivem a nadouvacím činidlem. V odstředivém zařízení dochází k formaci granulí, jenž jsou následně slinovány a napěněny v rotační peci při teplotách  $750\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$  [19].

## 1.4. Zkoušky hořlavosti

### 1.4.1. Zkouška plamenem o výkonu 50 W při vodorovné a při svislé poloze vzorku

Tato metoda je použitelná pro pevné a pěnové materiály, jejichž objemová hustota je vyšší než  $250 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  a odpovídá standardizované zahraniční metodě stanovení hořlavosti plastů UL-94. Vzorky o délce  $125 \pm 5 \text{ mm}$ , šířce  $13,0 \pm 0,5 \text{ mm}$  a maximální tloušťce  $13,0 \pm 0,4 \text{ mm}$  jsou zapalovány hořákem o průměru  $9,5 \text{ mm}$  a výkonu  $50 \text{ W}$ . Palivem je methan [20].

Při průběhu zkoušky ve svislé poloze je měřena doba hoření, popřípadě žnutí a případné zapálení celulózového polštářku umístěného pod vzorkem. Na základě výsledků je vzorek kategorizován do skupin V-0, V-1 a V-2. Jednotlivá kritéria jsou uvedena v tabulce 3 [20].

Tabulka 3: Kritéria zařazení vzorku do klasifikačních stupňů zkoušky ve svislé poloze [20].

Kritérium	Klasifikační stupeň		
	V-0	V-1	V-2
Doba prvního dohořívání plamenem $t_1; t_2$	< 10	< 30	< 30
Souhrnná doba dohořívání plamenem	< 50	< 250	< 250
Doba dohořívání žnutím	< 30	< 60	> 60
Odhoření k upínací svěrce	Ne	Ne	Ne
Zapálení bavlny	Ne	Ne	Ano

Jestliže vzorky nespádají do žádné kategorie, musí být vyhodnoceny zkouškou hoření ve vodorovné pozici. Během zkoušky hoření ve vodorovné pozici je pozorována celková délka poškození plamenem a čas hoření. Z těchto údajů je vypočtena lineární rychlost hoření. Vzorky jsou následně klasifikovány dle stupně hořlavosti do kategorií HB, HB40 a HB75 [20].

Pokud materiál zkušebního tělesa nehoří po oddálení zdroje zapálení, nebo čelo plamene neprojde přes značku  $100 \text{ mm}$ , či lineární rychlost hoření nepřesáhne  $40 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  pro vzorek tloušťky  $1,5\text{--}3,2 \text{ mm}$  a  $75 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  pro tloušťku menší než  $3,0 \text{ mm}$ , pak zkoušený materiál vyhovuje klasifikačnímu stupni HB. Pokud materiál zkušebního tělesa nehoří po oddálení zdroje zapálení, nebo čelo plamene neprojde přes značku  $100 \text{ mm}$ , či lineární rychlost hoření nepřesáhne  $40 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , pak zkoušený materiál vyhovuje klasifikačnímu stupni HB 40. Pokud materiál zkušebního tělesa nehoří po oddálení zdroje zapálení, nebo čelo plamene neprojde přes značku  $100 \text{ mm}$ , či lineární rychlost hoření nepřesáhne  $75 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , pak zkoušený materiál vyhovuje klasifikačnímu stupni HB 75 [20]. Tato zkouška včetně veškerých podrobností je definována normou ČSN EN 60695-11-10.

## 1.5. Mechanické zkoušky

### 1.5.1. Ohybové zkoušky

Zkouška ohybem je jedna z preferovaných zkoušek polymerních materiálů, u nichž se předpokládá ohybové namáhání při jejich aplikacích. Umožňuje stanovit modul pružnosti zvláště u polymerních materiálů, u kterých modul pružnosti nelze přesně určit z tahových

či tlakových zkoušek. Při ohybu je napětí rozloženo ve vzorku tak, že v horních vrstvách je napětí tahové a směrem k neutrální ose klesá. Přes nulovou hodnotu se následně v dolní polovině průřezu vzorku mění napětí na tlakové [21].

Vzorek používaný při těchto zkouškách má podobu trámce a dle jeho rozměrů je zvoleno vhodné uspořádání měřicího systému. Čtyřbodový systém ohybové zkoušky je používán ke stanovení ohybových vlastností vzorků s malými rozměry. Vzorek, volně ležící na dvou podpěrách je během zkoušky rovnoměrně zatěžován dvěma trny. Rozložení průřezového modulu a ohybového momentu je rovnoměrné, na rozdíl od průběhu zkoušky v třibodovém systému. Zde je volně ležící vzorek na dvou podpěrách zatěžován pouze jedním hrotem. Průřezový modul a ohybový moment nabývá maxima uprostřed vzorku, v místě působení trnu [21]. Průběh zkoušky ohybu v třibodovém uspořádání systému kompletně popisuje norma ČSN EN ISO 178 (640607).

### **1.5.2. Dynamická mechanická analýza**

Dynamická mechanická analýza (DMA) nebo také dynamická mechanická termická analýza (DMTA), je často používanou metodou pro charakterizaci mnohých fyzikálních vlastností polymerních materiálů a jejich kompozitů. Pomocí DMA lze změřit mechanické odezvy vzorků vystaveným dynamickým či cyklickým silám během rozdílných teplot. Tyto odezvy jsou mnohdy spjaty se změnou elastického modulu, či schopnosti materiálu disipovat energii pod cyklickým zatížením. Polymerní materiály mají tendenci ztrácet modul pružnosti při  $T_g$ , tudíž je DMA vhodná i stanovení této teploty [22; 23].

### **1.6. Rastrovací elektronová mikroskopie**

Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) patří mezi populární a často používanou metodou pro zobrazení a charakterizaci organických i anorganických materiálů. SEM patří mezi metody využívající jako zdroj signálu elektronový svazek, zpracovaný optikou do úzké stopy na vzorku a tímto svazkem je preparát v daných mezích pravoúhle řádkován. Zvětšení obrazu je nepřímo úměrné skenované ploše preparátu: čím je rastrovací plocha menší, tím je zvětšení obrazu větší. Za vodných podmínek lze dosáhnout rozlišovací schopnosti 0,4 nm. Vzorky podstupující SEM analýzu musí splňovat dvě podmínky. Jejich rozměry musí odpovídat rozměrům preparátové komory a nesmí mít negativní vliv na pracovní vakuum během měření. Při interakci svazku se vzorkem dojde k produkování sekundárních (SE) a zpětně odražených elektronů (BSE), které opouštějí vzorek s různou energií a úhlem. Každý typ signálu potenciálně nese informaci o různých aspektech zkoumaného vzorku. Pro tvorbu obrazu je využíváno SE a BSE. SE však mají nízkou energii a lze je tak detekovat pouze z povrchových vrstev preparátu o tloušťce 5–50 nm. BSE mají vyšší energii, vystupují z většího objemu, a tudíž má výsledný obraz menší kvalitu. Charakteristické záření X vypovídá o prvkovém složení vzorku, vystupuje však ještě z většího objemu než BSE, což má negativní vliv na kvalitu obrazu, která se pohybuje až do řádů mikrometrů [24; 25].

## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1. Použité materiály

Pro přípravu vzorků byla jako matrice použita nenasyčená polyesterová pryskyřice (M), která byla následně dopována částicovým retardérem hoření na bázi  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Byly použity celkem 3 druhy tohoto typu plniva, vzájemně se lišící od sebe velikostí částic, kdy A1 bylo plnivo obsahující největší částice a A3 plnivo nejjemnější. Následně bylo do vzorků přidáváno expandované sklo (P) nebo duté skleněné mikrokoule (DK), a to z důvodu snížení hustoty připravených materiálů. Do některých vzorků byl přidán sekundární retardér hoření na bázi sloučeniny dusíku a fosforu (PN). Jakožto referenční vzorek byl použit materiál O, komerční pryskyřičný systém retardovaný vůči hoření.

### 2.2. Použité přístroje

Během průběhu experimentální fáze bylo pro charakteristiku připravených vzorků použito přístrojů, které přehledně uvádí tabulka 4.

*Tabulka 4: Seznam použitých přístrojů*

Rotační viskometr	Viscolead Pro Fungilab s.a
Univerzální testovací přístroj	Z010 TE Zwick/Roel
Mechanický analyzátor pevných materiálů	RSA-G2 TA Instruments
Rastrovací elektronový mikroskop	MIRA3 XMU TESCAN

### 2.3. Příprava vzorků

Vzorky pryskyřic byly připraveny do skleněné nádoby o objemu  $370 \text{ cm}^3$ , sloužící k dlouhodobému uchování pryskyřice pod inertní atmosférou ( $\text{N}_2$ ) a k měření reologických vlastností. Nejprve byl navážen odpovídající podíl pryskyřice/gel-coatu. Následně bylo do pryskyřice přidáno předem zvážené množství daného plniva. Směs byla poté důkladně promíchána hřídelovou míchačkou (IKA). Po promísení následovalo dvojnásobné odvzdušnění vystavením vakuu po dobu 20–60 s za 0,1 atm, s následným zavzdušněním k odstranění nežádoucích vzduchových bublin ve vzorku. Odvzdušnění probíhalo pomocí rotační olejové vývěvy (Siemens) s vymrazovací nádobou obsahující eutektickou směs voda-glycerol vychlazenou pomocí termostatu (Labio a.s.) na teplotu  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vzorek byl následně pod  $\text{N}_2$  atmosférou uzavřen a uložen na místě bez přístupu světla. Podrobné složení připravených vzorků obsahuje tabulka 5.

Tabulka 5: Označení a složení vzorků.

Číslo vzorku	Označení vzorku	Přiskyřice	Plnivo	Iniciátor	Přiskyřice [phr]	Plnivo [phr]	Iniciátor [phr]
M	M	M	-	ME 50	100	0	1
O	O	O	-	ME 50	100	0	2
BK1	M/A1-50	M	A1	ME 50	100	50	1
BK2	M/A1-100	M	A1	ME 50	100	100	1
BK3	M/A1-150	M	A1	ME 50	100	150	1
BK4	M/A2-50	M	A2	ME 50	100	50	1
BK5	M/A2-100	M	A2	ME 50	100	100	1
BK6	M/A2-150	M	A2	ME 50	100	150	1
BK7	M/A3-50	M	A3	ME 50	100	50	1
BK8	M/A3-100	M	A3	ME 50	100	100	1
BK10	M/A3-50/P-20	M	A3 P	ME 50	100	50 20	1
BK11	M/A3-50/DK-20	M	A3 DK	ME 50	100	50 20	1
BK12	M/A3-50/DK-10	M	A3 DK	ME 50	100	50 10	1
BK13	M/A1-100/P-20	M	A1 P	ME 50	100	100 20	1
BK14	M/A1-100/DK-20	M	A1 DK	ME 50	100	100 20	1
BK15	M/A3-50/P-20/PN-20	M	A3 P NP	ME 50	100	50 20 20	1
BK19	M/A1-50/P-40/PN-20	M	A1 P NP	ME 50	100	50 40 20	1
BK21	M/A1-50/DK-20/PN-20	M	A1 DK NP	ME 50	100	50 20 20	1
BK22	M/A1-70/P-40/PN-20	M	A1 P NP	ME 50	100	70 40 20	1

## 2.4. Reologické vlastnosti nevytvrzených vzorků

Měření reologických vlastností nevytvrzených vzorků bylo provedeno pomocí rotačního viskometru Viscolead Pro od společnosti Fungilab s.a. Jednotlivé vzorky aditivovaných pryskyřic ve svých původních nádobách byly umístěny pod přístroj. Následně bylo k přístroji upevněno zvolené měřicí vřeteno (L1–L4) takové, aby zatížení viskometru odpovídalo během celé doby měření optimálnímu rozsahu zatížení přístroje, které bylo 15–95 %. Po upevnění adekvátního měřicího vřetena bylo měřicí vřeteno společně s ochranným rámem zapuštěno do vzorku po značku. Měření probíhalo za laboratorní teploty a sestávalo se z dvou fází. První fáze byla zahájena při  $1 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ , následně byla rychlost postupně zvyšována s naprogramovaným krokem až do dosažení  $10 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ . Tato fáze sloužila k ujištění vhodného zatížení přístroje napříč celým rozsahem měření. Po dosažení rychlosti  $10 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$  započala druhá fáze během níž byly odečítány hodnoty viskozity vzorku. V průběhu měření byla rychlost otáčení měřicího vřetena postupně snižována v daných krocích a po ustálení odečtena hodnota viskozity vzorku. Měření probíhalo do dosažení výchozí rychlosti otáčení, tedy  $1 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ .

## 2.5. Vytvrzení vzorků

Požadované množství vzorku, odpovídající přibližnému objemu dané formy, bylo vždy převedeno do PP kelímku. Kapátkem bylo následně přidáno adekvátní množství iniciátoru ME 50 a vzorek byl důkladně homogenizován. Homogenizace probíhala s co nejmenším zavedením vzduchových bublin do připravovaného vzorku. Zhomogenizovaný vzorek byl po dobu 20–90 s 2–3krát odplyněn pomocí vakua. Neprodleně po odplynění následoval proces plnění forem. Plnění bylo realizováno odlitím, u vysoce viskózních vzorků bylo realizováno nanášením špachtlí. Po zaplnění silikonové formy byla na vzorek ve směru souhlasném s podélnou osou formy položena krycí silikonová deska tak, aby měla s formou co největší styk a zároveň tak, aby nedošlo k zavedení bublin do nevytvrzených těles. Naplněné formy byly poté přikryty skleněnou deskou a zatíženy závažím o hmotnosti 1,5 kg. Vzorky byly vytvrzovány v sušárně při  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 8 h.

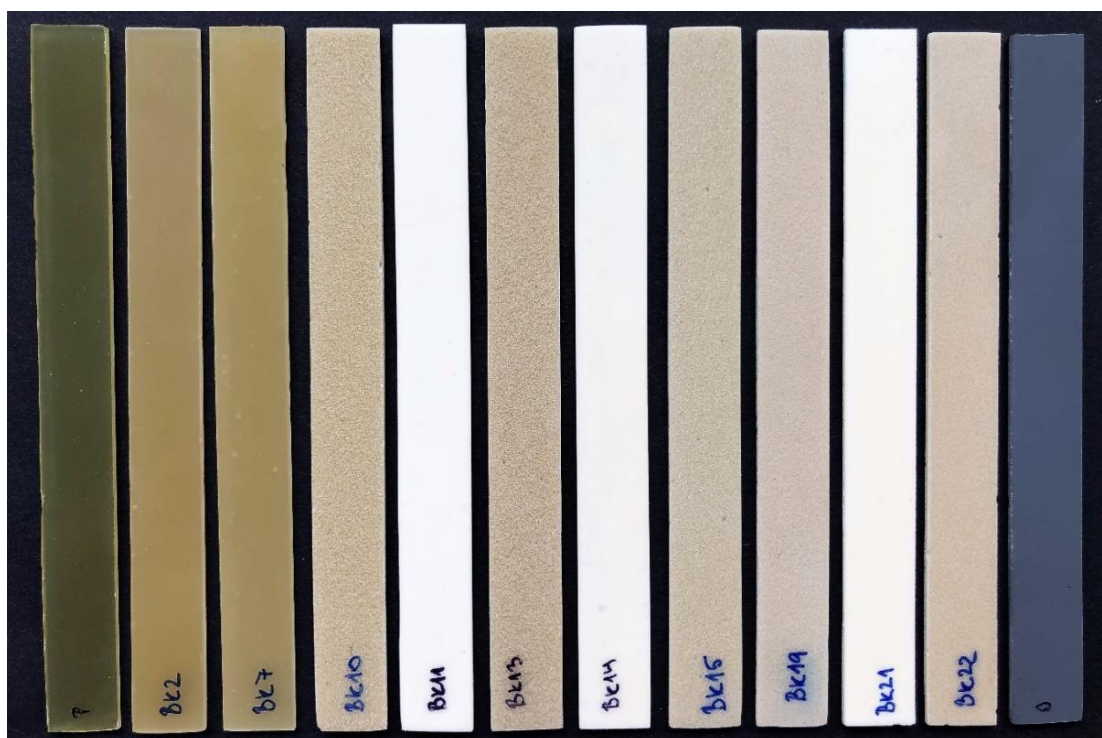
## 2.6. Charakterizace vytvrzených vzorků

### 2.6.1. Zkouška plamenem o výkonu 50 W při vodorovné a při svislé poloze vzorku

Postup zkoušky vycházel z normy ČSN EN 60695-11-10. Vzorky o rozměrech  $125 \times 13 \times 1,6 \text{ mm}$  byly temperovány po dobu 24 hodin při laboratorní teplotě. Připravené vzorky pro zkoušku plamenem lze vidět na obrázku 12. K zapálení vzorků byl použit Bunsenův kahan. Jako palivo byl využit zemní plyn. Veškeré plamenové byly prováděny v digestoři. Bavlněné polštářky, využitě během plamenové zkoušky při svislé poloze vzorku, byly temperovány při laboratorní teplotě po dobu 24 h. Následně byly v ocelových miskách uloženy pod aparaturu. Zkušební vzorky byly uchyceny tak, aby vzdálenost mezi miskou a spodním koncem vzorku činila 300 mm. Zapálený kahan byl ke vzorku přikládán pod úhlem  $45^\circ$  vždy tak, aby redukční zóna plamene byla přibližně 10 mm od spodní hrany vzorku. V průběhu zkoušky byla zaznamenávána doba vyhasnutí, případné odpadávání hořících částí vzorku

a zdali došlo ke vznícení bavlněného polštářku. Zkouška byla provedena pro každý vzorek třikrát.

Před zahájením plamenové zkoušky při vodorovné pozici vzorku byl nejprve daný vzorek opatřen značkami ve vzdálenosti 25 mm a 100 mm od konce vzorku, který byl zapalován. Druhý konec vzorku byl následně upevněn v aparatuře ve vodorovné pozici tak, aby podélná osa vzorku svírala s příčnou osou vzorku úhel 45°. Pod upínací svorkou, ve vzdálenosti 150 mm byla upevněna drátěná síťka. Zapálený kahan byl ke vzorku přikládán pod úhlem 45° po dobu 30 s nebo dokud nepřesáhlo čelo plamene první značku ve vzdálenosti 25 mm. Během průběhu zkoušky byl měřen čas, za který proběhne shoření vymezené oblasti. V případě vyhasnutí byla vedle času, měřena i poškozená délka analyzovaného vzorku. Zkouška plamenem při vodorovné pozici byla provedena pro každý vzorek celkem pětkrát.



Obrázek 12: Vzorky pro zkoušku plamenem o výkonu 50 W.

### 2.6.2. Ohybové zkoušky

Ohybové zkoušky byly provedeny na přístroji Z010 TE společnosti Zwick/Roel dle normy ISO 178. Pro provedení ohybových zkoušek byly připraveny zkušební trámky o rozměrech 100×10×4 mm. Rozpětí podpěr bylo nastaveno na 64 mm a siloměrná hlava byla zvolena s kapacitou 1 kN. Zkušební rychlost byla nastavena na 2 mm·min<sup>-1</sup>. Vybrané vzorky byly měřeny v sadách po pěti kusech. Před zahájením každého měření byla za pomoci digitálního posuvného měřítka změřena šířka a tloušťka daného vzorku. Tyto informace byly následně vloženy do operačního programu přístroje.

### **2.6.3. Dynamická mechanická analýza**

Pro DMA byl použit přístroj RSA-G2 od společnosti TA Instruments. Vzorky připraveny pro tuto analýzu měly rozměry 35,0×10,0×1,5 mm. Jako měřicí geometrie byla zvolena geometrie pro třibodý ohyb s rozpětím podpěr 25 mm. Měření probíhalo v rozsahu 40–100 °C při rychlosti ohřevu 3,0 °C·min<sup>-1</sup>. Před začátkem měření byla změřena tloušťka každého vzorku pomocí digitálního posuvného měřítka a tato hodnota byla zapsána do operačního programu přístroje. Vybrané materiály pro DMA byly měřeny v sadách po dvou vzorcích. Výsledná data byla následně zpracována a analyzována v nativním programu přístroje TRIOS.

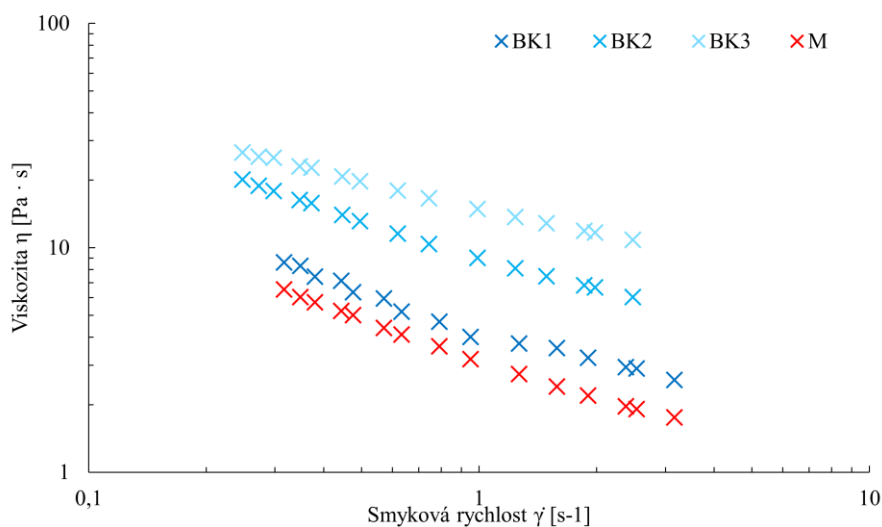
### **2.6.4. Rastrovací elektronová mikroskopie**

SEM analýza lomových ploch vybraných vzorků byla provedena na Středoevropském technologickém institutu (CEITEC) pomocí skenovacího elektronového mikroskopu MIRA3 XMU od společnosti TESCAN, jenž byl opatřený EDX detektorem pro elementární analýzu od firmy Oxford Instruments. Minimální přiblížení během analýzy bylo nastaveno na 274, maximální použité přiblížení bylo 100 000, které bylo využito pro analýzu mezifázových rozhraní.

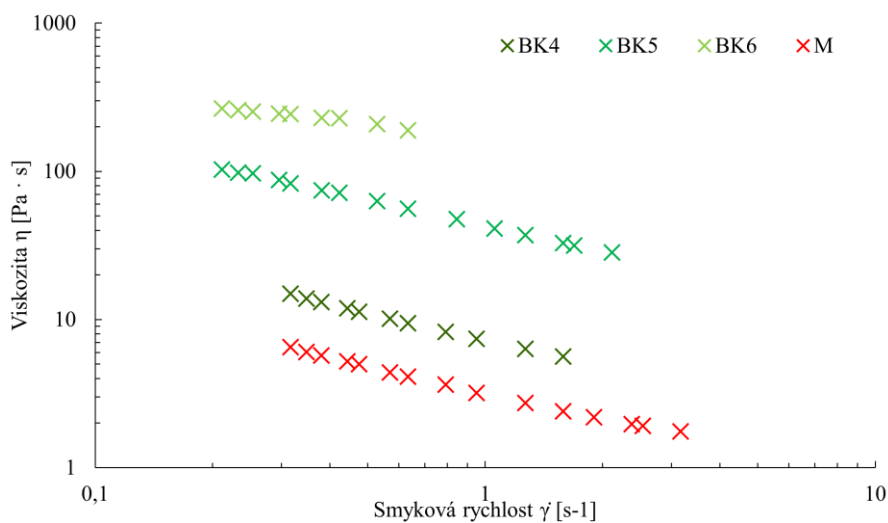
### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

#### 3.1. Reologie

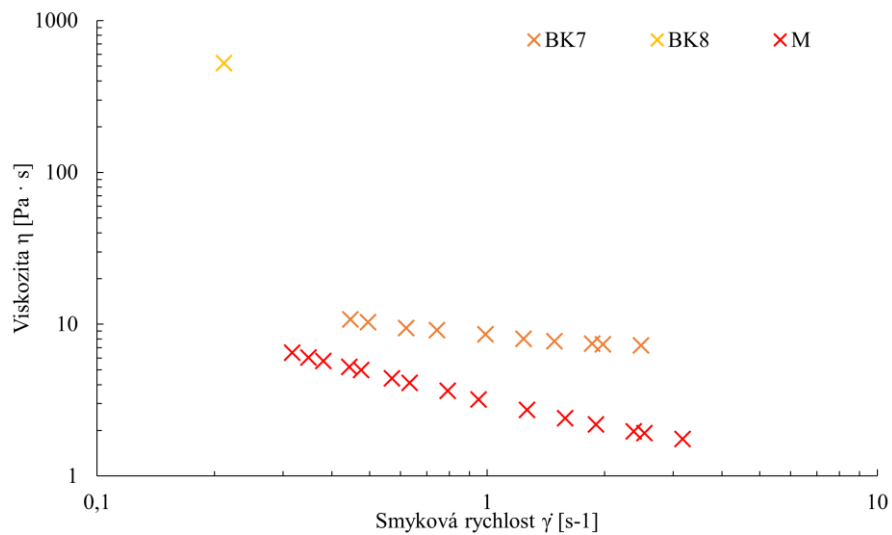
Obrázky 14–16 zobrazují jednotlivé tokové křivky základních vzorků rozdělených podle typu plniva na bázi  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , který obsahují. Jak lze vyčíst z níže uvedených obrázků 13–15, zvyšující se podíl anorganického plniva má za následek výrazný nárůst viskozity vzorku. Dále je zřejmý také efekt velikosti částic plniva na viskozitu, což dokládají obrázky 16–18, které obsahují tokové křivky jednotlivých vzorků seřazených dle obsahu plniva A. Dle předpokladu mělo na nárůst výsledné viskozity vzorku největší vliv plnivo s nejmenší velikostí částic, tedy typ A3. Všechny uvedené vzorky vykazovaly tixotropní chování.



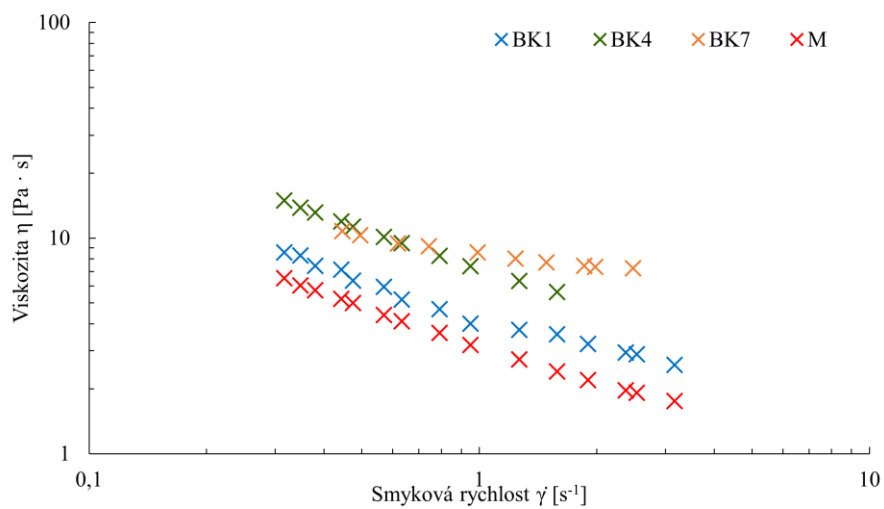
Obrázek 13: Průběh tokových křivek základních vzorků obsahující plnivo A1, BK1 – M/A1-50; BK2 – M/A1-100; BK3 – M/A1-150.



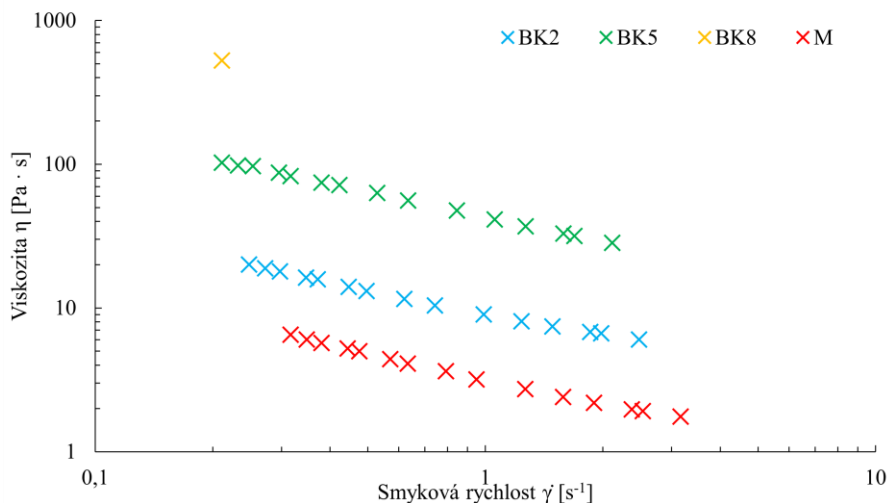
Obrázek 14: Průběh tokových křivek základních vzorků obsahující plnivo A2, BK4 – M/A2-50; BK5 – M/A2-100; BK6 – M/A2-150.



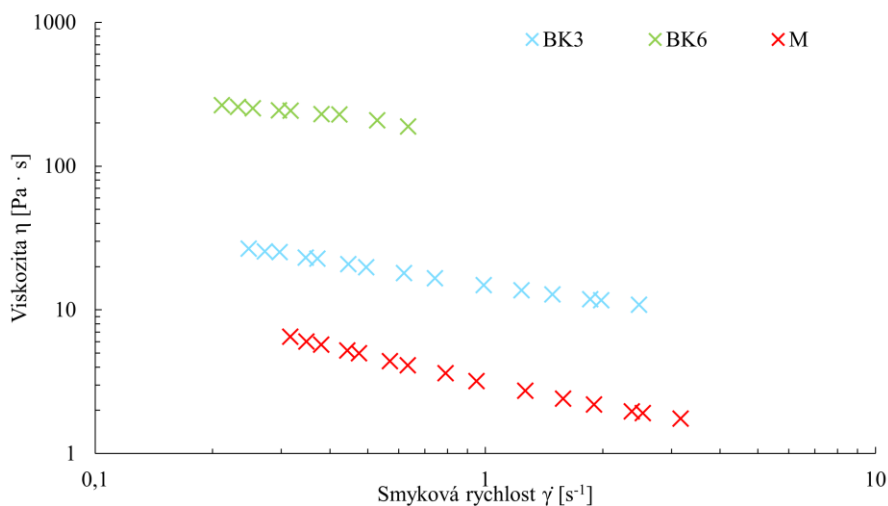
Obrázek 15: Průběh tokových křivek základních vzorků obsahujících plnivo A3, BK7 – M/A3-50; BK8 – M/A3-100.



Obrázek 16: Průběh tokových křivek základních vzorků obsahujících 50 phr plniva A, BK1 – M/A1-50; BK4 – M/A2-50; BK7 – M/A3-50.



Obrázek 17: Průběh tokových křivek základních vzorků obsahujících 100 phr plniva A, BK2 – M/A1-100; BK5 – M/A2-100; BK8 – M/A3-100.

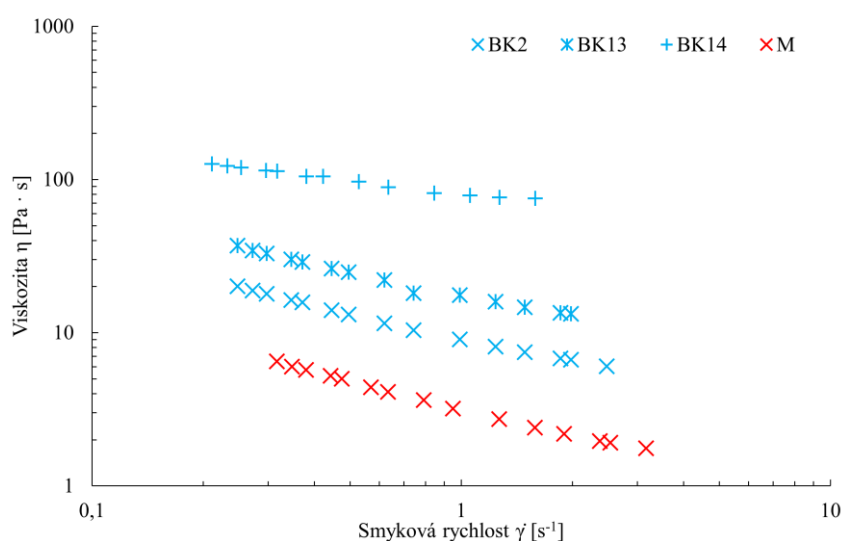


Obrázek 18: Průběh tokových křivek základních vzorků obsahujících 150 phr plniva A, BK3 – M/A1-150; BK6 – M/A2-150.

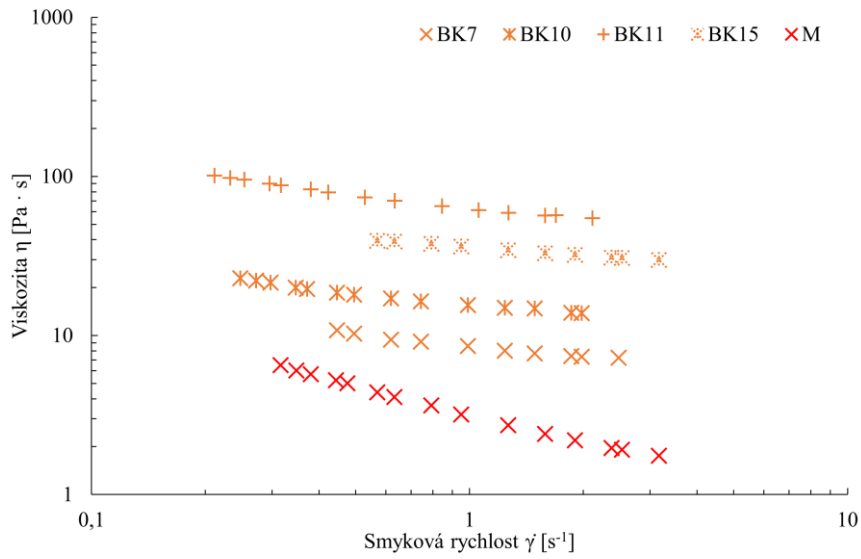
Obrázky 19–21 zachycují průběh tokových křivek ostatních připravených vzorků. Řada vzorků, derivujících z původního vzorku M/A1-100 (BK2), je zachycena na obrázku 19. Obrázek 20 zachycuje tokové křivky vzorků derivujících ze vzorku M/A3-50 (BK7). Vzorky BK2 a BK7 byly zvoleny z důvodu vhodné viskozity, vztažené k referenčnímu vzorku systému O (viz obrázek 22), která umožňovala další přidavek sekundárního, popřípadě terciálního anorganického plniva. Dalším důvodem zvolení této dvojice vzorků byla otázka, zdali použití jemnějšího plniva A3 o nižší koncentraci ve vzorku, bude mít obdobný efekt na potlačení hoření jako vzorek obsahující hrubší druh plniva A1 s vyšší koncentrací.

V další fázi byly připraveny vzorky obsahující sekundární anorganické plnivo, expandované sklo (P), či duté skleněné mikrokoule (DK). U vzorků obsahujících plnivo DK došlo k prudkému nárůstu viskozity, který je odůvodněn velikostí a objemem částic plniva. Nárůst viskozity u vzorků obsahující plnivo P nebyl tak výrazný (viz obrázky 19–21). Tixotropní vlastnosti vzorků byly přidáním sekundárního plniva mírně zhoršeny, výrazněji se projeví u přídatku plniva DK. Největší vliv sekundárních plniv na tixotropní vlastnosti vykazovaly vzorky derivující ze vzorku M/A3-50 (BK7) (viz obrázek 20).

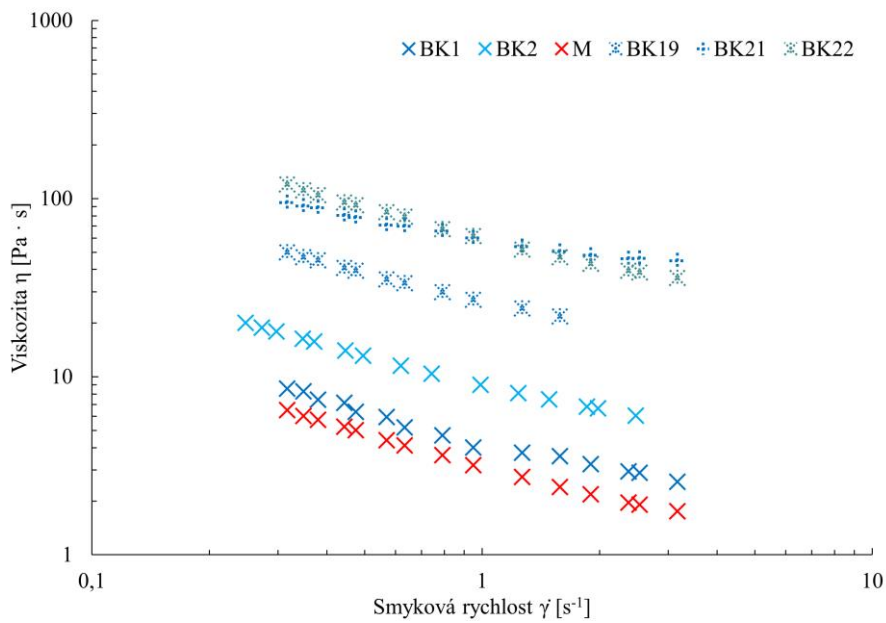
K dosažení lepších výsledků plamenových zkoušek bylo do vybraných vzorků přidáno plnivo PN, které zapříčinilo další výrazný nárůst viskozit daných vzorků. Obrázek 21 zachycuje tokové křivky vzorků, které mimo vzorek M/A1-70/P-40/PN-20 (BK22), derivují ze vzorku M/A1-50 (BK1). Srovnání tokových křivek čisté matrice M s referenčním vzorkem O je na obrázku 22.



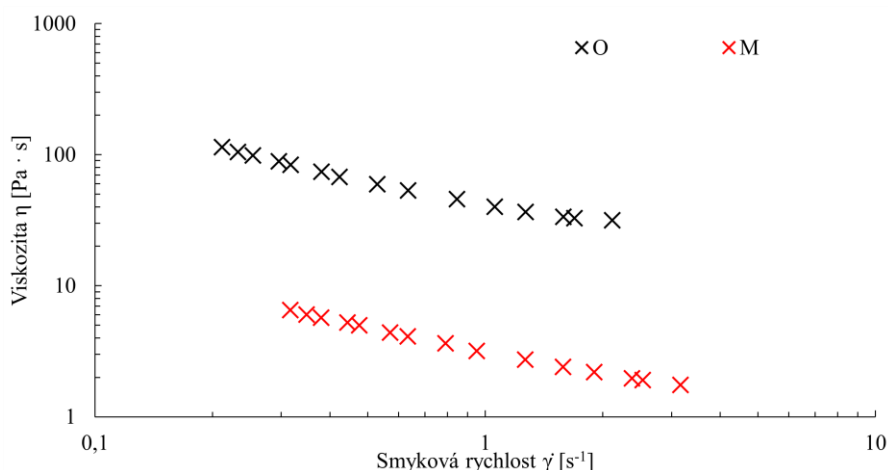
Obrázek 19: Průběh tokových křivek vzorků derivujících ze vzorku BK2, BK2 – M/A1-100; BK13 – M/A1-100/P-20; BK14 – M/A1-100/DK-20.



Obrázek 20: Průběh tokových křivek vzorků derivujících ze vzorku BK7, BK7 – M/A3-50; BK10 – M/A3-50/P-20; BK11 – M/A3-50/DK-20; BK15 – M/A3-50/DK-10.



Obrázek 21: Průběh tokových křivek ostatních vzorků obsahující plnivo A1, BK1 – M/A1-50; BK2 – M/A1-100; BK19 – M/A1-50/P-40/PN-20; BK21 – M/A1-50/DK-20/PN-20; BK22 – M/A1-70/P-40/PN-20.



Obrázek 22: Průběh tokových křivek zvolených referenčních vzorků.

### 3.2. Zkouška plamenem o výkonu 50 W při vodorovné a při svislé poloze vzorku

Plamenovým zkouškám při vodorovné i svislé poloze bylo podrobena 10 připravených vzorků, vybraných na základě složení a reologických vlastností pryskyřičných systémů, odpovídajících referenčnímu systému O. Vedle těchto vzorků byly podrobena zkouškám i referenční vzorky čisté pryskyřice a retardovaného systému O. Podrobné výsledky provedených zkoušek při obou polohách vzorku jsou k dispozici v příloze, tabulka 8–13.

Polyesterové pryskyřice jsou známy svou značnou hořlavostí a vývinem kouře, což se dle očekávání potvrdilo u vzorků čisté matrice. Již během prvního zapalování vzorku ve vertikální poloze došlo ve všech případech k silnému rozvinutí plamene, které bylo následováno odpadáváním ještě hořících kusů pryskyřice na bavlněný polštářek, jenž během všech měření vzplál. Celý proces doprovázel vývin hustého nedýchatelného dýmu obsahující vločky sazí.

Přídavek částicového retardéru hoření na bázi  $\text{Al}(\text{OH})_3$  způsobil ve všech vzorcích výrazný pokles vývinu tohoto dýmu a omezil odpad hořících kusů vzorků. Byl také pozorován menší vývin plamene, což mělo za následek delší časy hoření. Nejdelší časy hoření byly zaznamenány u vzorků obsahujících pouze plnivo na bázi  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Přídavek sekundárního plniva ve formě expandovaného skla či dutých skleněných mikrokoulí výrazně snížil efektivitu retardace plamene, a to až o více než 50 % v některých případech.

Z důvodu snahy o zlepšení retardačních vlastností připravených vzorků byly připraveny vzorky obsahující vedle retardéru na bázi  $\text{Al}(\text{OH})_3$  také retardér na bázi PN. Výsledky tohoto přídavku nejsou jednoznačné, ovšem podstatný rozdíl tento přídavek způsobil ve vzorcích M/A1-50/DK-20/PN-20 (BK21) a M/A1-70/P-40/PN-20 (BK22), které vykazovaly odolnost proti prvnímu zapálení, oproti ostatním připraveným vzorkům. Průměrného času hoření referenčního vzorku O dosáhly takřka všechny připravené vzorky, vyjma vzorků obsahující duté skleněné mikrokoule.

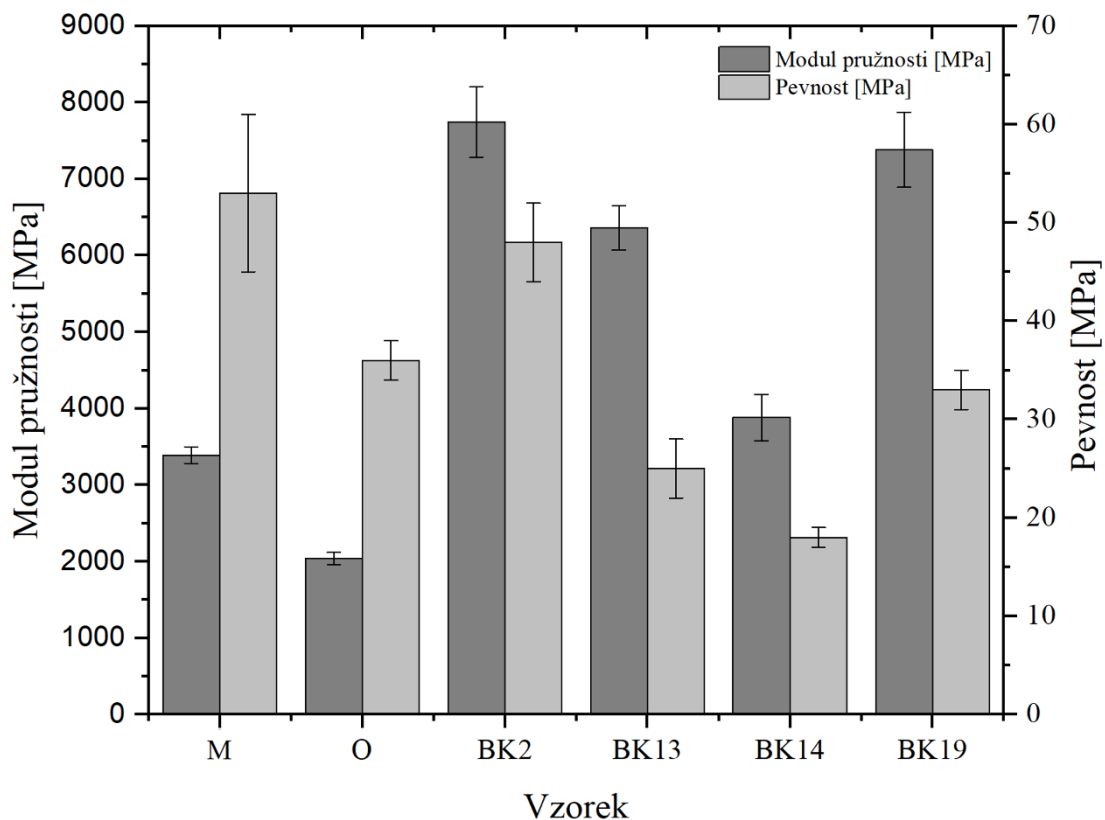
Přestože bylo přídavkem retardérů hoření na bázi  $\text{Al}(\text{OH})_3$  a na bázi PN dosaženo značného zpomalení postupu plamene a omezení vývinu dýmu, nepodařilo se připravit vzorek o daných rozměrech, jenž by splňoval kritéria pro plamenovou zkoušku při vertikální poloze dané normou ČSN EN 60695-11-10.

Výsledky plamenových zkoušek v horizontální poloze prokázaly vyšší odolnosti proti hoření u vzorků obsahujících větší hmotností podíly hrubšího plniva na bázi  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , A1. Všechny vzorky, včetně čisté matrice, o daných rozměrech dle normy ČSN EN 60695-11-10 spadají do nejvyšší kategorie HB.

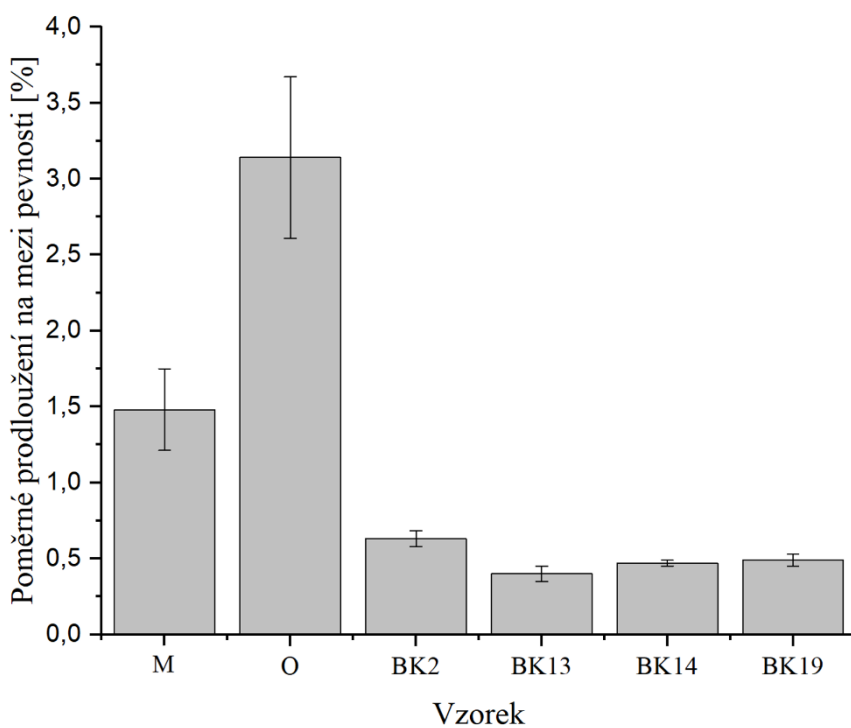
### 3.3. Ohybové zkoušky

Srovnání průměrných hodnot naměřených modulů pružnosti a pevnosti znázorňují obrázky 23 a 25, ve kterých jsou jednotlivé vzorky rozděleny dle druhu plniva na bázi  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , který obsahují. Největších pevností dosáhly vzorky čisté matrice s průměrnou hodnotou pevnosti  $53 \pm 8$  MPa. Naopak nejmenší pevnosti byly naměřeny u obou připravených vzorků M/A1-100/DK-20 (BK14) (viz obrázek 23) a M/A3-50/DK-20 (BK11) (viz obrázek 25) obsahujících plnivo DK, u kterých došlo k takřka 70% poklesu. Zatímco přídavek plniv měl obecně negativní dopad na pevnosti jednotlivých vzorků, vliv na modul pružnosti byl pozitivní, mimo vzorek BK11, který vykazoval 10% pokles modulu pružnosti oproti čisté matrici. Nejvyšší modul pružnosti byl naměřen u vzorku M/A3-50/P-20 (BK10) (viz obrázek 25), jehož hodnota činila 8340 MPa, což představovalo skoro 250% nárůst oproti vzorku matrice M. Vliv přídavku plniva na bázi PN lze dobře pozorovat při srovnání měřených vzorků BK10 a M/A3-50/P-20/PN-20 (BK15) (viz obrázek 25). Výsledky ohybových zkoušek jsou přehledně zpracovány v příloze, tabulka 14.

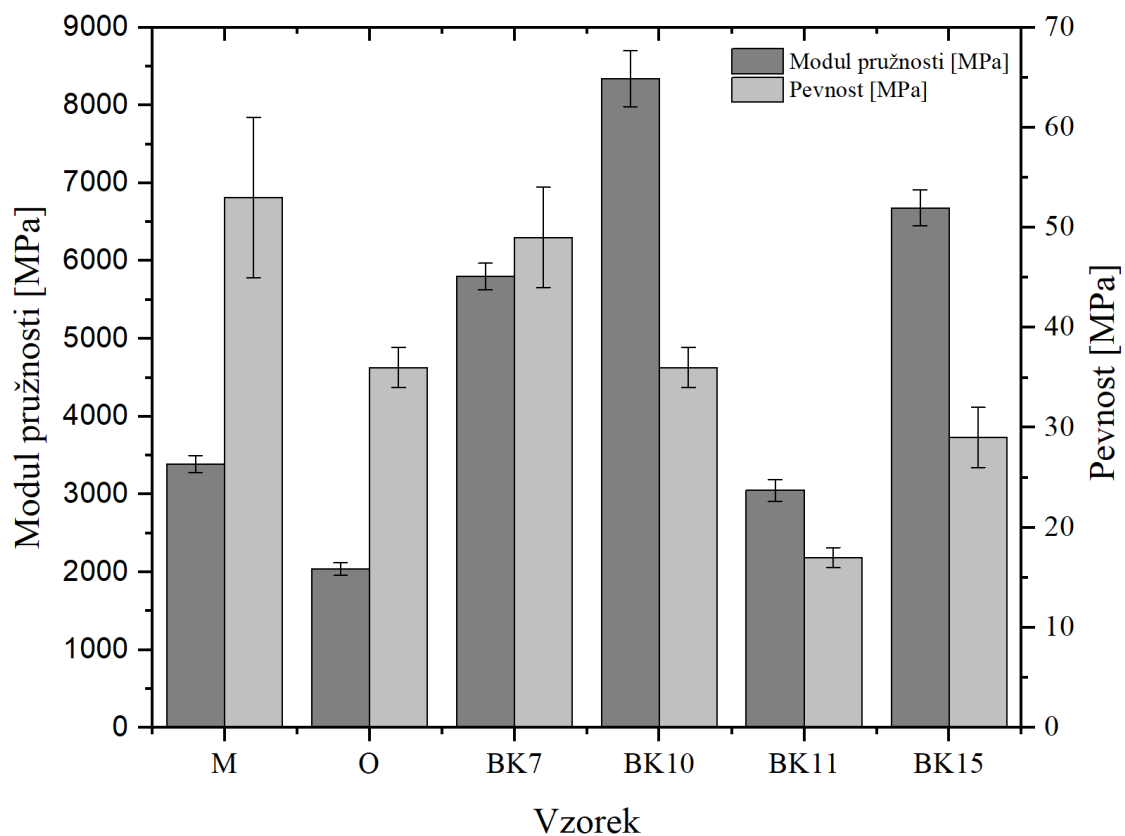
Všechny vzorky včetně referenčních vzorků vykazovaly charakter křehkých materiálů, což dokládají i naměřené křivky (viz příloha, obrázek 59–68). Jelikož se jednalo o materiály s křehkou odezvou lomu, jejich pevnost byla rovna bodu porušení materiálu. Průměrné hodnoty poměrného prodloužení na mezi pevnosti znázorňují obrázky 24 a 26. Jak je z obou obrázků patrné, největších hodnot deformace (3,14 %) dosáhl referenční vzorek O. Přídavek užívaných plniv ve vzorcích způsobil pokles maximální deformace o minimálně 45 % oproti čisté matrici.



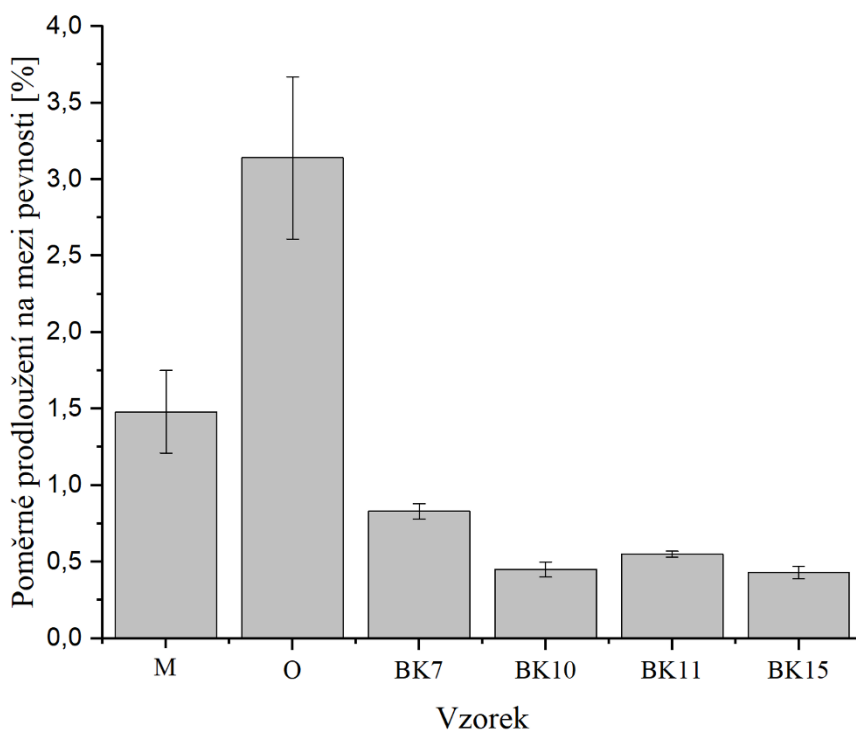
Obrázek 23: Výsledné hodnoty modulu pružnosti a pevnosti vzorků obsahující plnivo Al, BK2 – M/A1-100; BK13 – M/A1-100/P-20; BK14 – M/A1-100/DK-20; BK19 – M/A1-50/P-40/PN-20.



Obrázek 24: Výsledné hodnoty poměrného prodloužení na mezi pevnosti vzorků obsahující plnivo Al, BK2 – M/A1-100; BK13 – M/A1-100/P-20; BK14 – M/A1-100/DK-20; BK19 – M/A1-50/P-40/PN-20.



Obrázek 25: Výsledné hodnoty modulu pružnosti a pevnosti vzorků obsahujících plnivo A3, BK7 – M/A3-50; BK10 – M/A3-50/P-20; BK11 – M/A3-50/DK-20; BK15 – M/A3-50/P-20/PN-20.

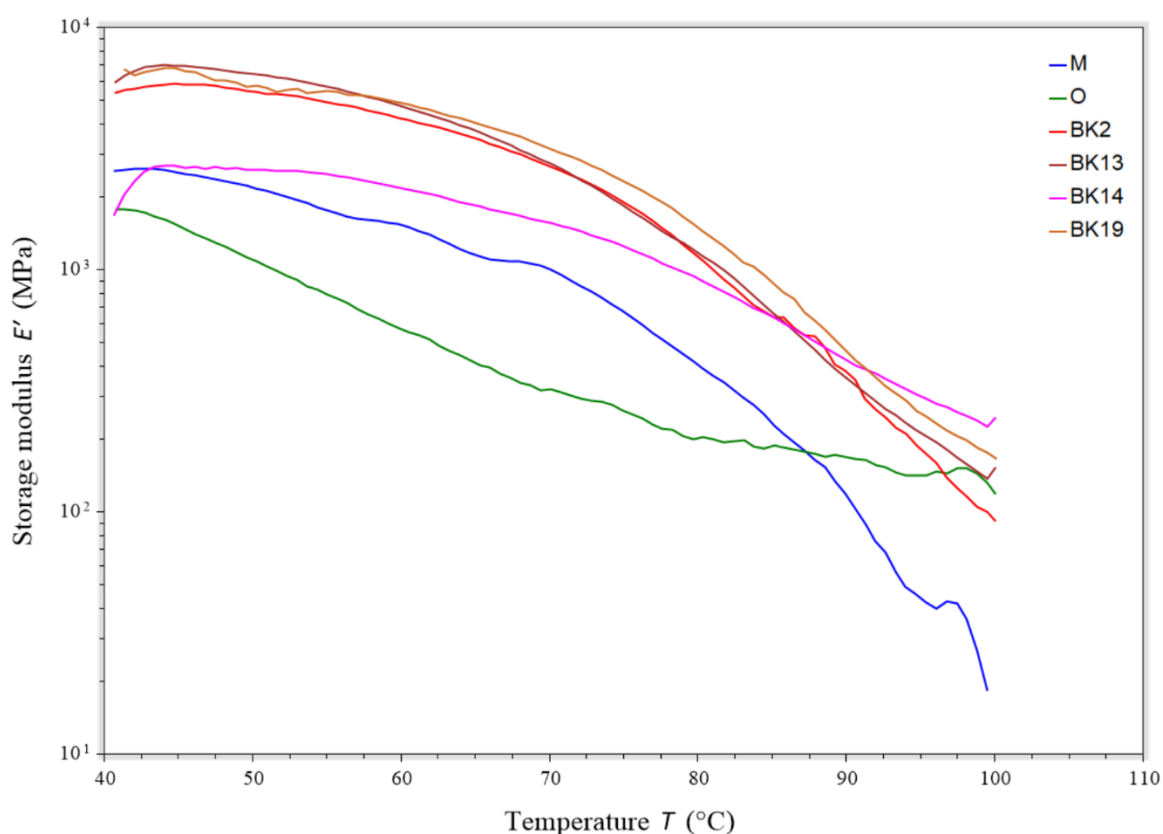


Obrázek 26: Výsledné hodnoty poměrného prodloužení na mezi pevnosti vzorků obsahující plnivo A3, BK7 – M/A3-50; BK10 – M/A3-50/P-20; BK11 – M/A3-50/DK-20; BK15 – M/A3-50/P-20/PN-20.

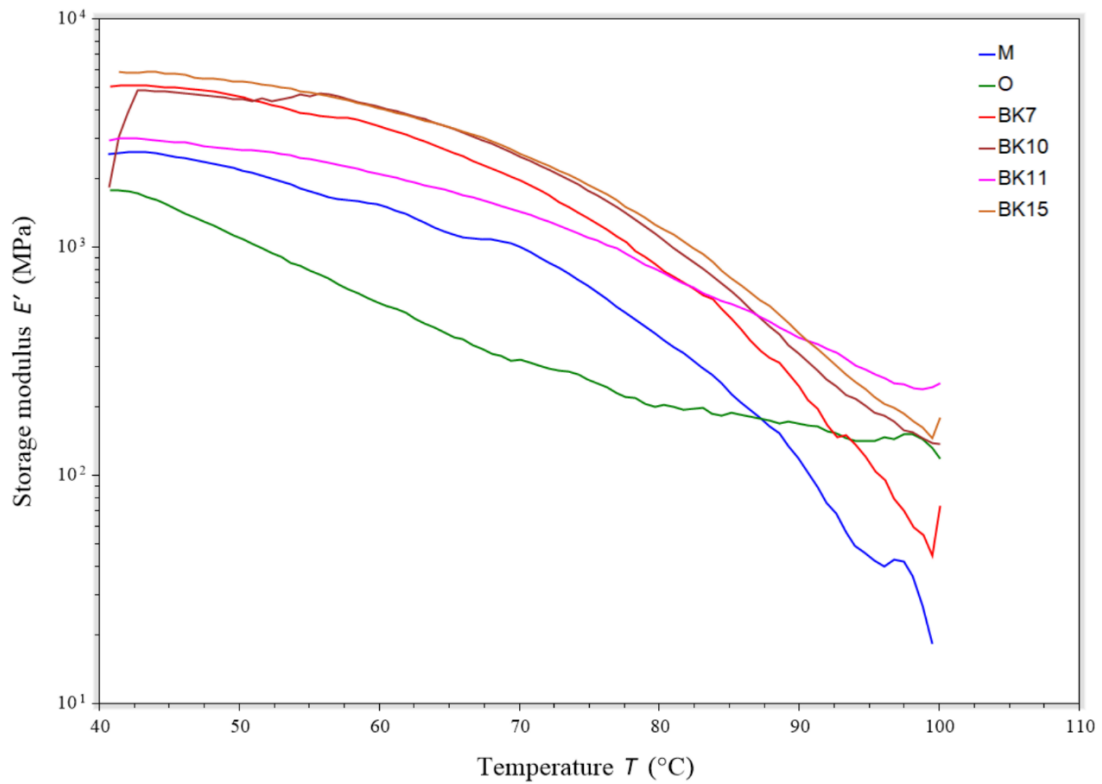
### 3.4. Dynamická mechanická analýza

Závislost elastického modulu na teplotě vybraných vzorků obsahují obrázky 27 a 28. Jak je z obou obrázků 27 a 28 patrné, všechny připravené vzorky předčily v dosažených hodnotách elastického modulu vzorek čisté matrice. Nejvyšších hodnot bylo dosaženo na začátku měření. Zajímavý efekt nastal u připravených vzorků obsahující plnivo DK, M/A1-100/DK-20 (BK14) (viz obrázek 27) a M/A3-50/DK-20 (BK11) (viz obrázek 28), které vykazovaly pozvolnější pokles elastického modulu oproti vzorkům obsahujících expandované sklo. Při maximálních teplotách měření tak vzorky BK14 a BK11 vykazovaly nejvyšší hodnoty elastického modulu. Hodnoty elastického modulu při teplotách 40; 70; 95 °C jednotlivých vzorků v přehledné formě jsou k dispozici v příloze, tabulka 15.

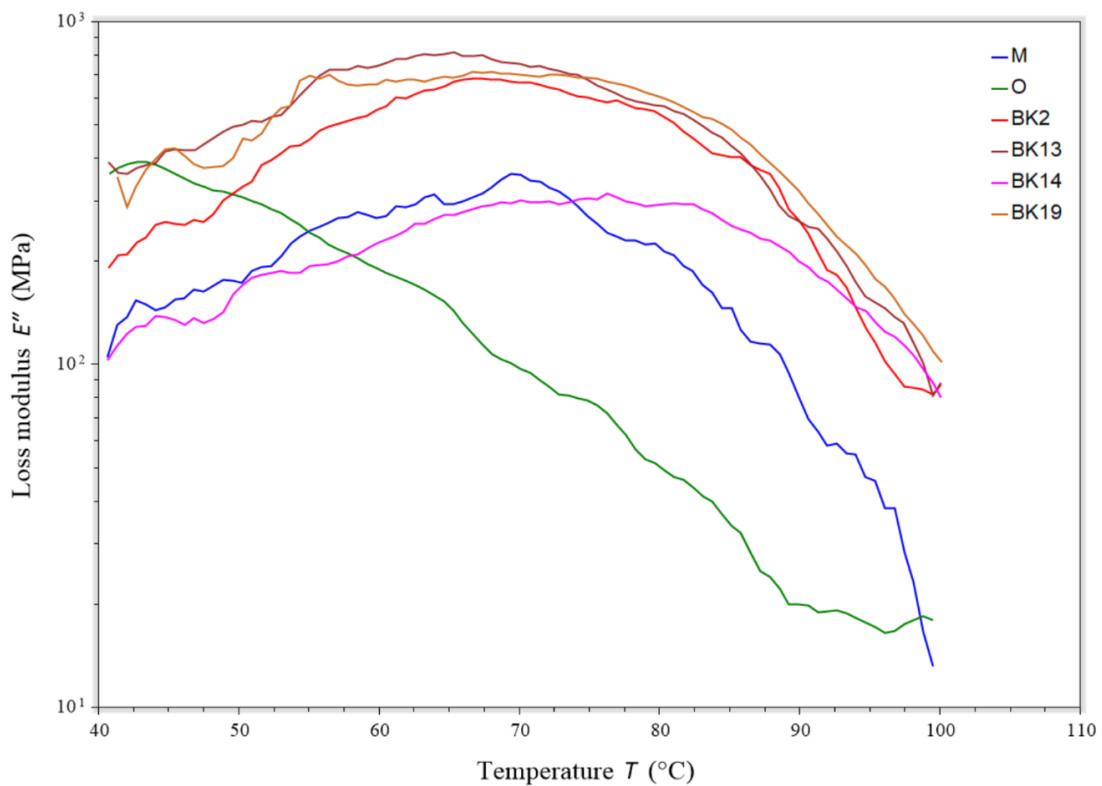
Obrázky 29 a 30 popisují závislost ztrátového modulu na teplotě. Dosažené maximum zpravidla odpovídá teplotě  $T_g$ . Jak je z obrázků 30 a 31 patrné, přidavek plniv nezpůsobil významnější posun  $T_g$  žádného vzorku oproti vzorku čisté matrice M.



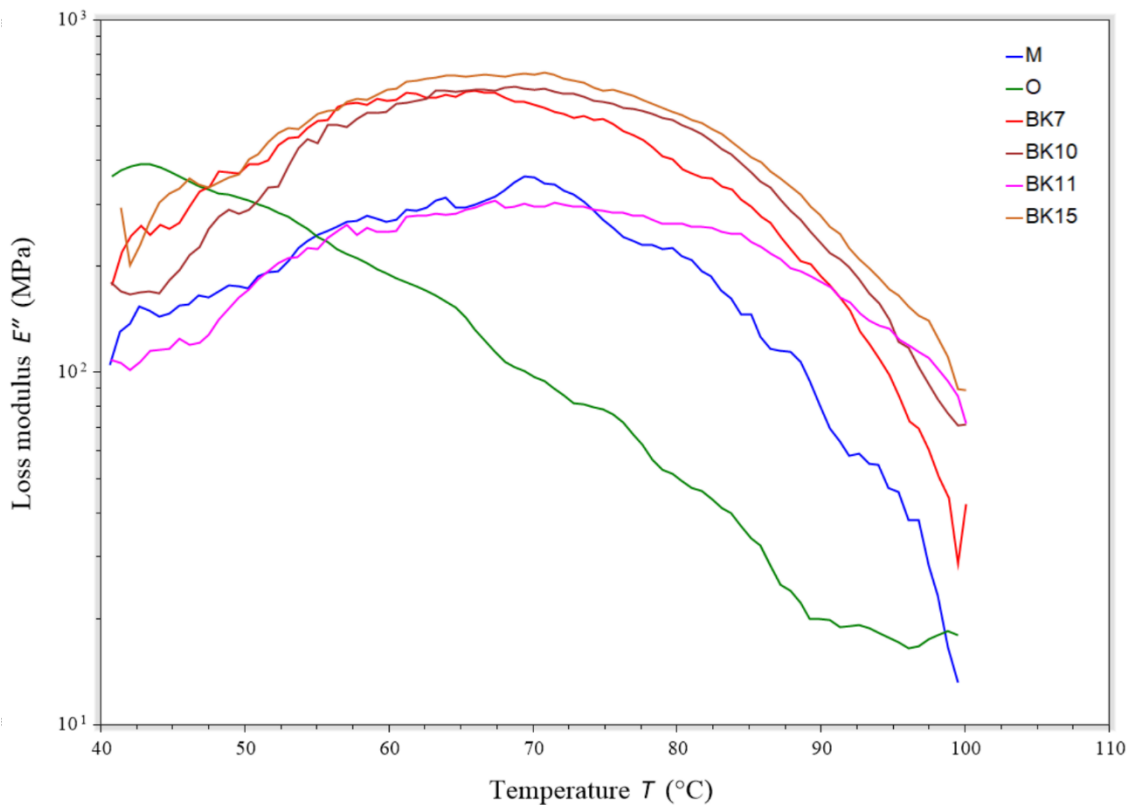
Obrázek 27: Závislost elastického modulu na teplotě řady vzorků obsahující plniva A1, BK2 – M/A1-100; BK13 – M/A1-100/P-20; BK14 – M/A1-100/DK-20; BK19 – M/A1-50/P-40/PN-20.



Obrázek 28: Závislost elastického modulu na teplotě řady obsahující plnivo A3, BK7 – M/A3-50; BK10 – M/A3-50/P-20; BK11 – M/A3-50/DK-20; BK15 – M/A3-50/P-20/PN-20.



Obrázek 29: Závislost ztrátového modulu na teplotě řady vzorků obsahující plnivo A1, BK2 – M/A1-100; BK13 – M/A1-100/P-20; BK14 – M/A1-100/DK-20; BK19 – M/A1-50/P-40/PN-20.



Obrázek 30: Závislost ztrátového modulu na teplotě řady vzorků obsahující plnivo A3, BK7 – M/A3-50; BK10 – M/A3-50/P-20; BK11 – M/A3-50/DK-20; BK15 – M/A3-50/P-20/PN-20.

### 3.5. Rastrovací elektronová mikroskopie lomových ploch

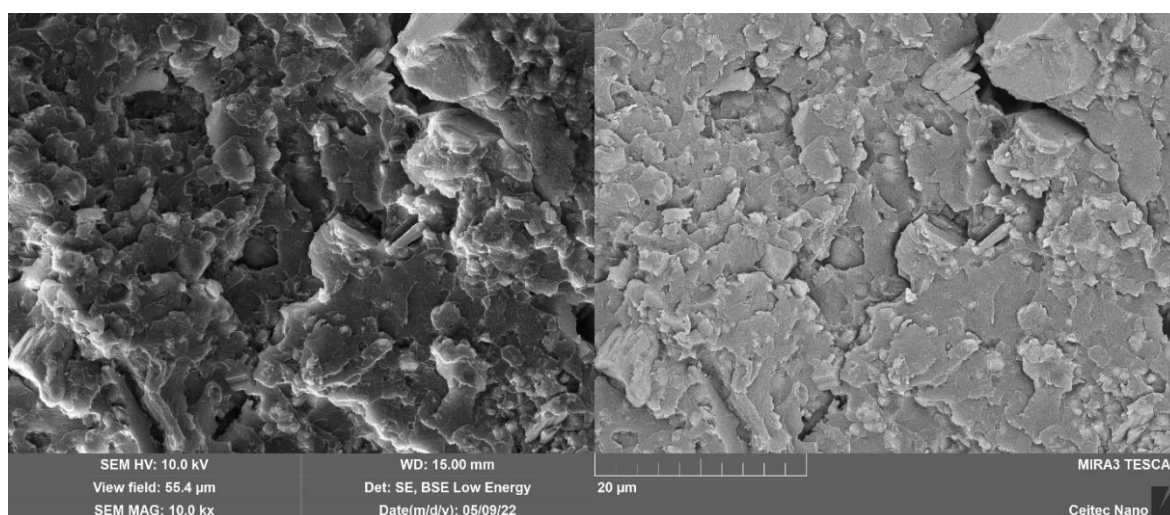
SEM analýza lomových ploch byla provedena u vybraných vzorků z důvodu poskytnutí bližších informací o mezifázových rozhraních matrice a použitých plniv, o úrovni dispergace a stavu plniva v matrici. Ve vybraných případech byla analýza doplněna EDX analýzou (energiově disperzní spektrometrie), která upřesnila elementární složení daného místa. Před začátkem SEM analýzy byly všechny vzorky pokoveny vrstvou zlata o tloušťce 20 nm. Snímky z Sem analýzy, uvedené níže, se sestávají z dvou částí. Část snímku nacházející se nalevo je vytvořena pomocí SE a část napravo je tvořena pomocí BSE. Na snímcích tvořených pomocí BSE jsou mnohdy lépe patrná fázová rozhraní.

Obrázky 31 a 32 obsahují snímky z SEM analýzy vzorku M/A1-100 (BK2), obsahující pouze nejhrubší typ plniva na bázi  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , A1. Na prvním z této dvojice obrázků lze pozorovat rovnoměrné rozptýlení plniva. Obrázek 32 zachycuje zrno částicového plniva. Uvedené obrázky vykazují známky dobré adheze mezi matricí a plnivem A1.

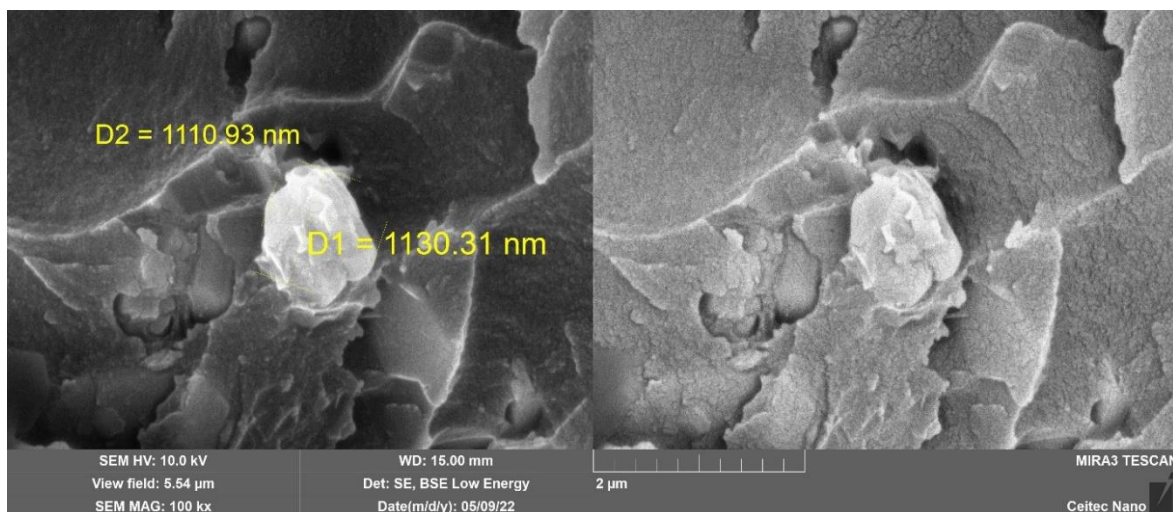
Obrázky 33 až 35 zobrazují vybrané snímky analýzy vzorku M/A1-100/P-20 (BK13). Z obrázku 33 jsou jasně patrné částice expandovaného skla, rovnoměrně dispergované v matrici a menší vzduchové dutiny, vzniklé pravděpodobně během přípravy vzorku. Obrázky 34 a 35 obsahují detail částice expandovaného skla. V mnoha místech jsou patrné vtoky matrice do otevřených pórů plniva. Tyto vtoky se vyskytují u všech vzorků obsahujících plnivo P a pravděpodobně hrály výraznou roli ve zlepšení mezifázového rozhraní.

Z SEM analýzy vzorku M/A1-100/DK-20 (BK14) byly vybrány obrázky 36 až 39. Obrázek 36, podobně jako u předchozího vzorku M/A1-100/P-20 (BK13), představuje sken při zvětšení 274. Již na první pohled je patrný rozdíl v obsahu plniva oproti vzorku BK13, což bylo způsobeno přidáváním plniva na základě stejných hmotnostních dílů. Na obrázku 36 je také dobře vidět množství porušených stěn mikrokoulí, což je přisuzováno mechanické homogenizaci nevytvrzeného pryskyřičného systému a samotnému lomu vzorku. Všechny níže uvedené obrázky týkající se vzorku BK14 poukazují na špatnou adhezi DK k matrici. Obrázek 38 ukazuje obtisky plniva v matrici s dobře patrnými vzduchovými póry, které mohly vzniknout již během procesu smáčení plniva.

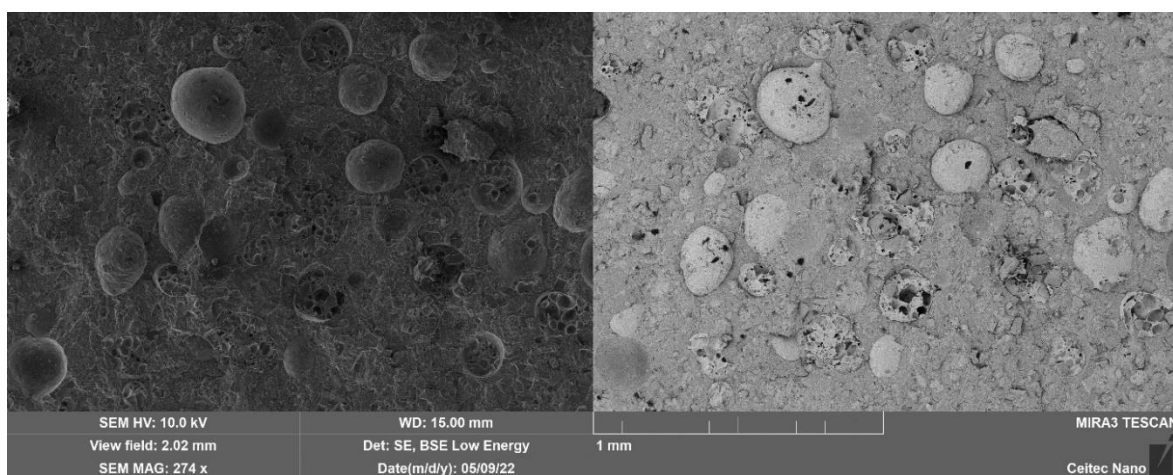
Vybrané snímky z analýzy vzorku M/A1-50/P-40/PN-20 (BK19) obsahují obrázky 40 až 43. Obrázek 40 opět naznačuje dobrou dispergaci částic expandovaného skla, jejichž obsah byl v tomto vzorku dvojnásobný oproti vzorku M/A1-100/P-20 (BK13). Snímek 40 ovšem nevykazuje známky přeplnění plnivem, nýbrž naznačuje opak. Podobně jako u vzorku BK13 došlo k průniku matrice do otevřených pórů částic expandovaného skla, což mělo za následek zlepšení adheze k matrici. Obrázky 42 a 43 ukazují výskyt několika částic PN plniva. PN plnivo, stejně tak jako plnivo A vykazují dobré mezifázové rozhraní mezi částicí a matricí.



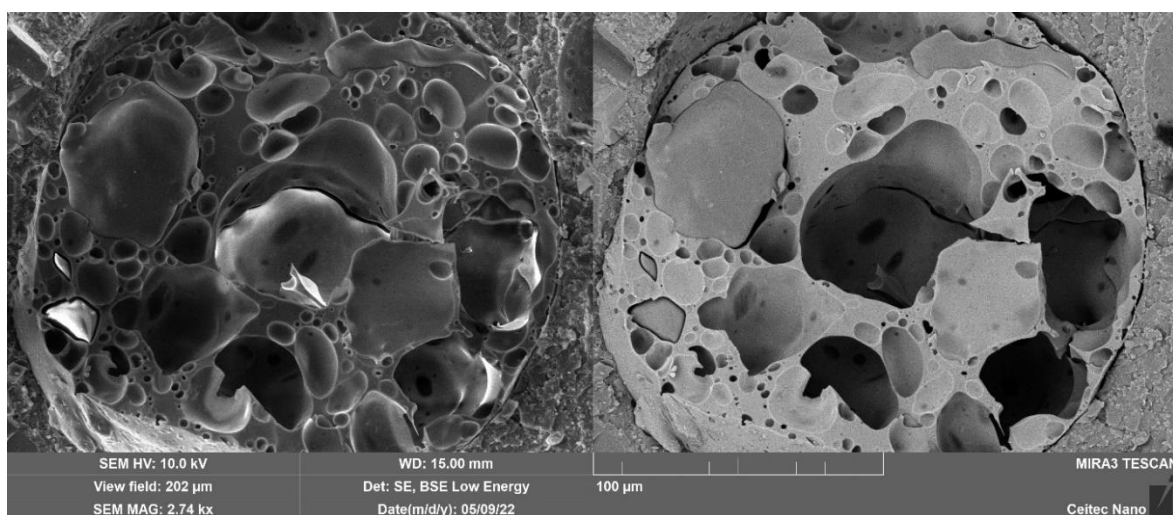
Obrázek 31: Snímek z analýzy vzorku BK2 – M/A1-100, zvětšení 10 000.



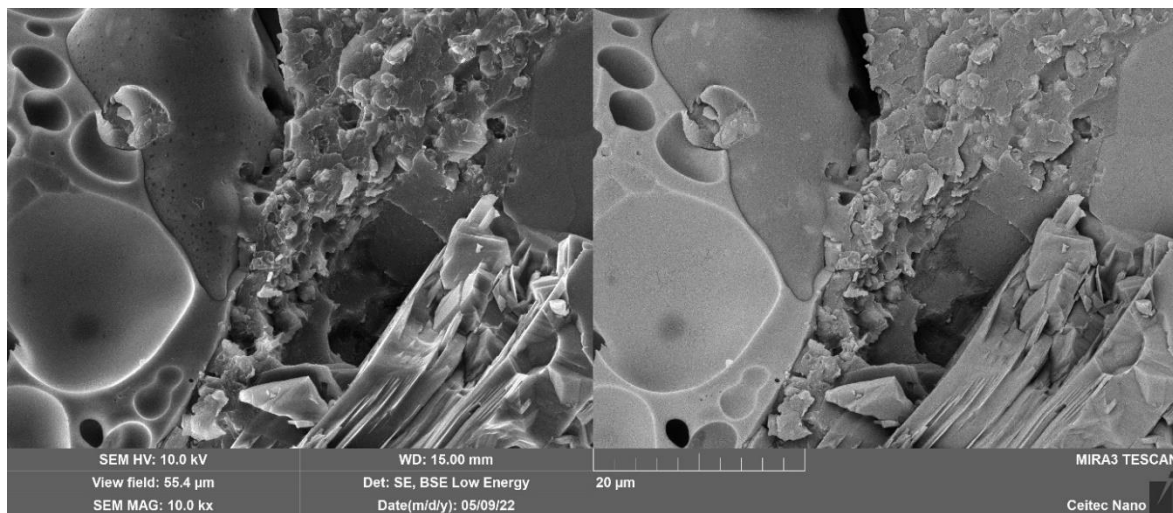
Obrázek 32: Snímek z analýzy vzorku BK2 – M/A1-100, zvětšení 100 000.



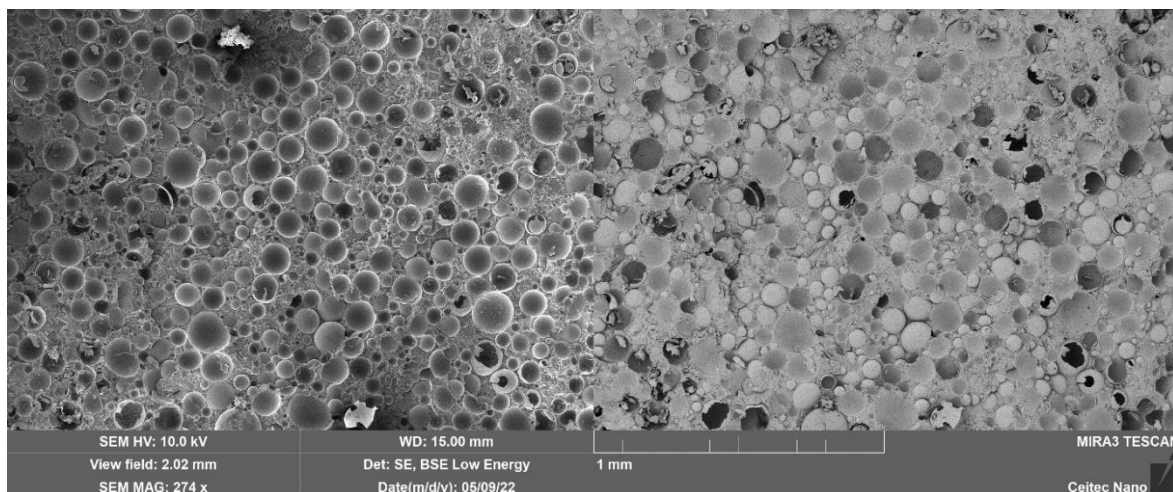
Obrázek 33: Snímek z analýzy vzorku BK13 – M/A1-100/P-20, zvětšení 274.



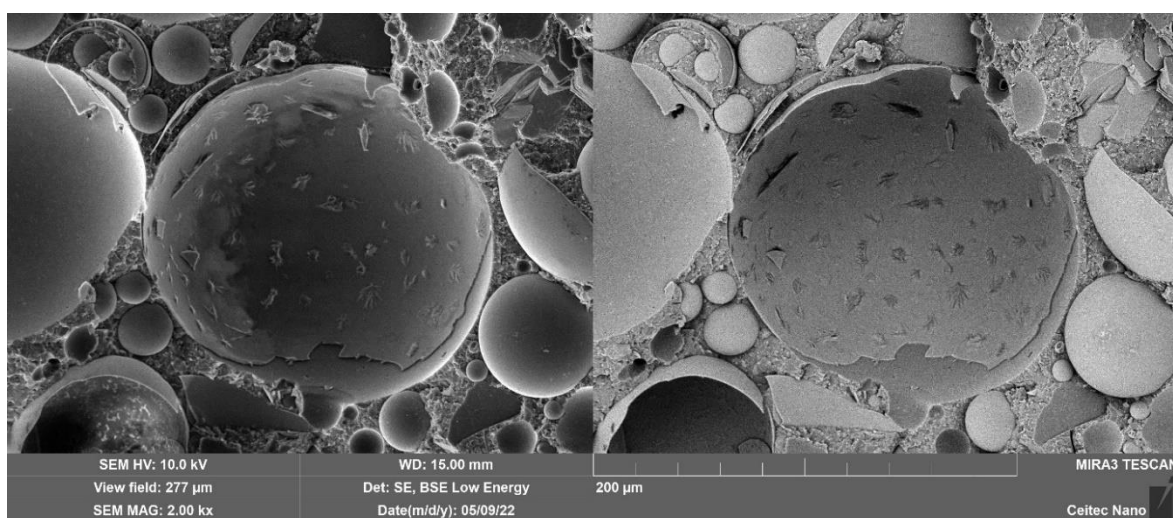
Obrázek 34: Snímek z analýzy vzorku BK13 – M/A1-100/P-20, zvětšení 2740.



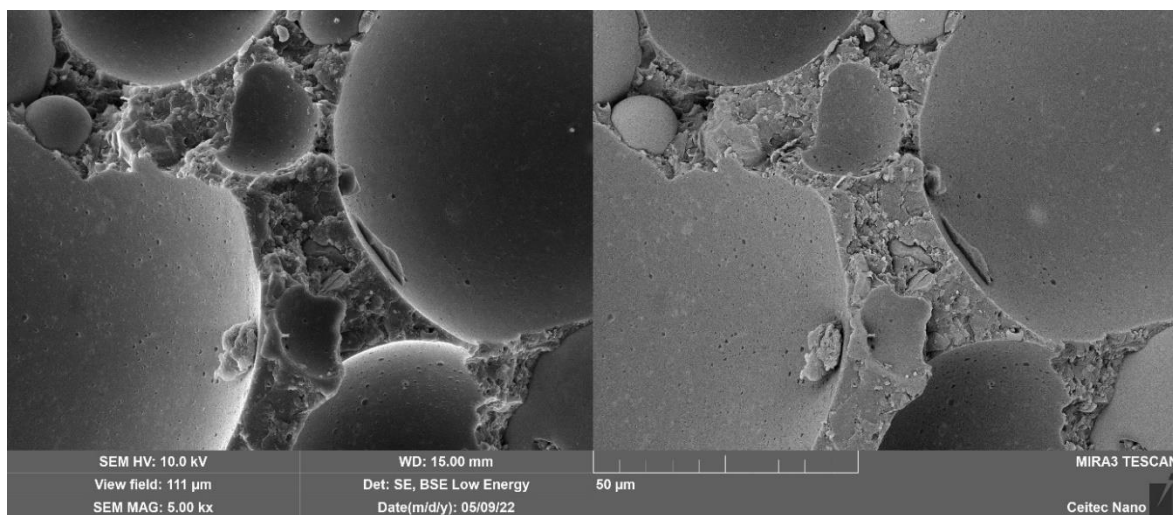
Obrázek 35: Snímek z analýzy vzorku BK13 – M/A1-100/P-20, zvětšení 10 000.



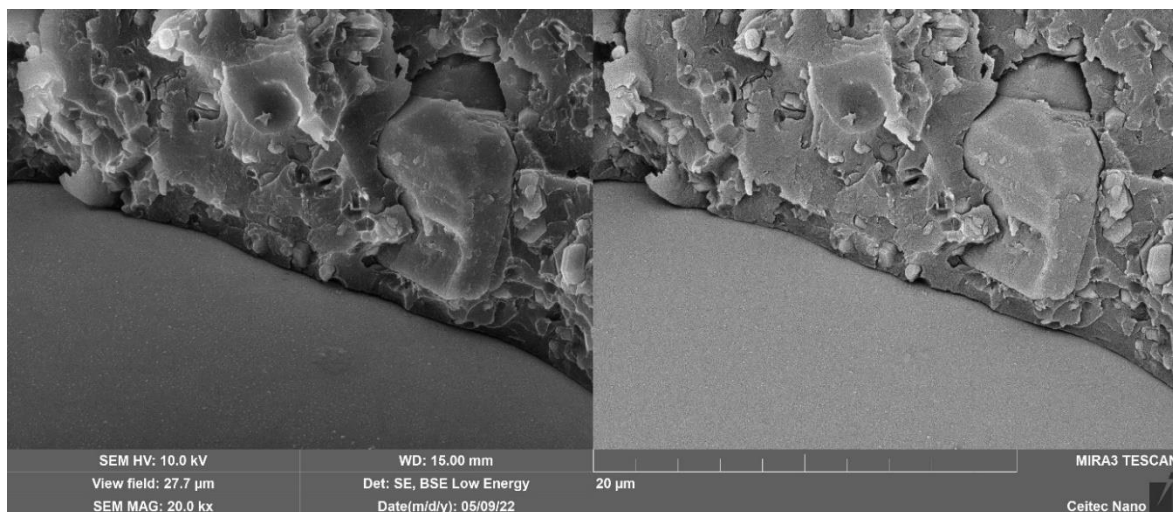
Obrázek 36: Snímek analýzy vzorku BK14 – M/A1-100/DK-20, zvětšení 274.



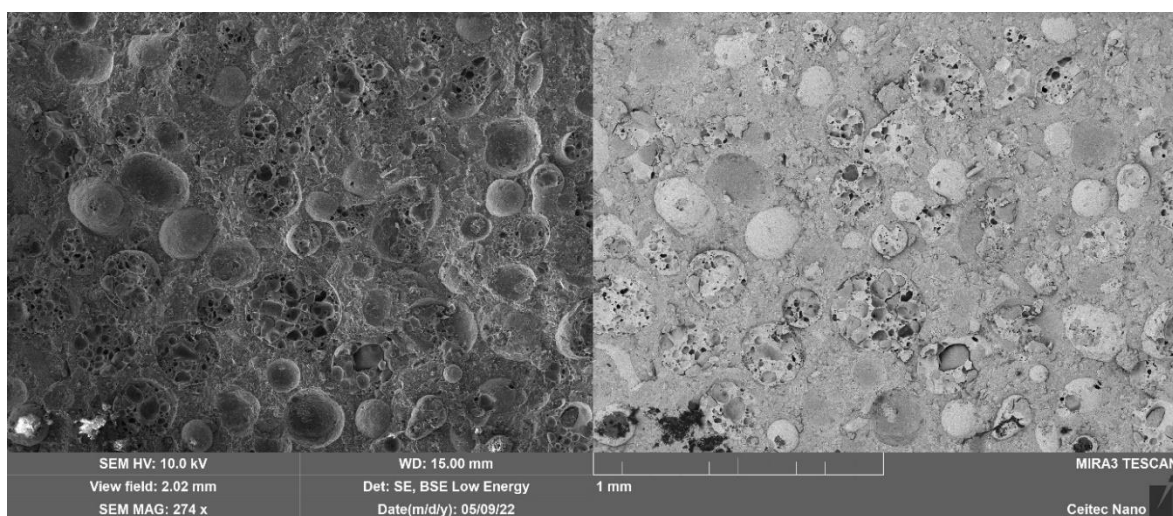
Obrázek 37: Snímek z analýzy vzorku BK14 – M/A1-100/DK-20, zvětšení 2000.



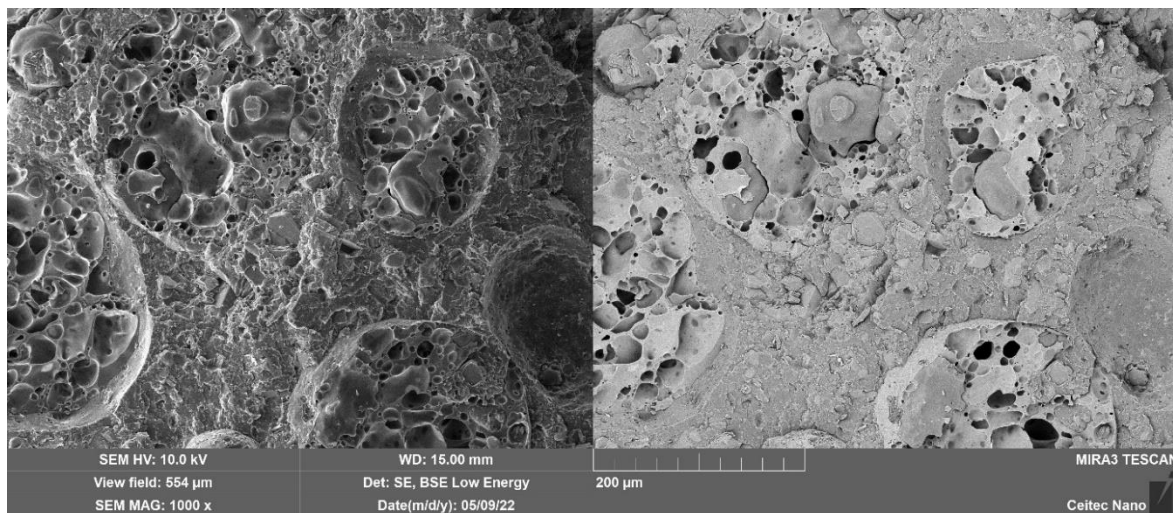
Obrázek 38: Snímek z analýzy vzorku BK14 – M/A1-100/DK-20, zvětšení 5000.



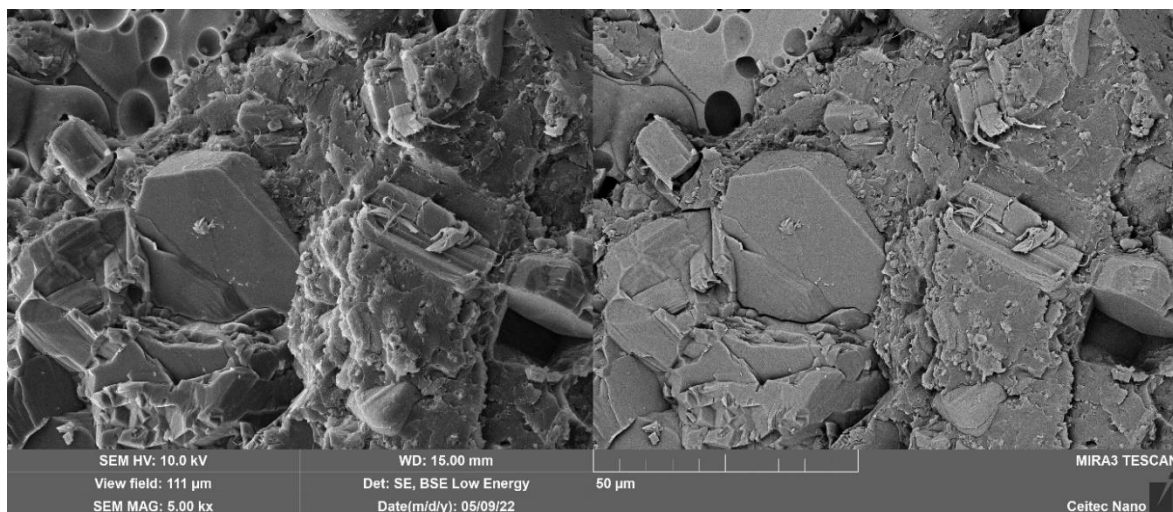
Obrázek 39: Snímek z analýzy vzorku BK14 – M/A1-100/DK-20, zvětšení 20 000.



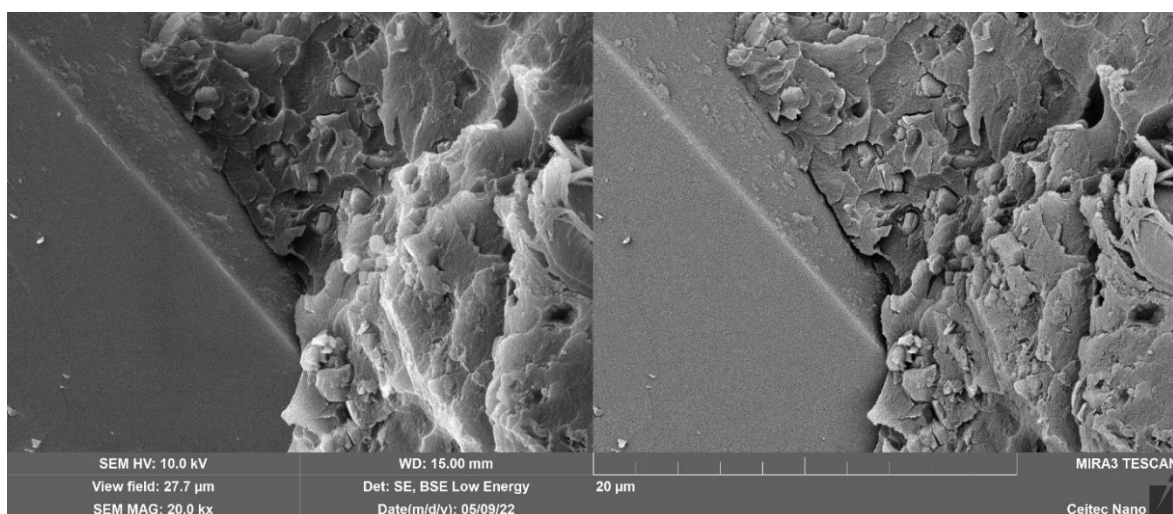
Obrázek 40: Snímek z analýzy vzorku BK19 – M/A1-50/P-40/PN-20, zvětšení 274.



Obrázek 41: Snímek z analýzy vzorku BK19 – M/A1-50/P-40/PN-20, zvětšení 1000.

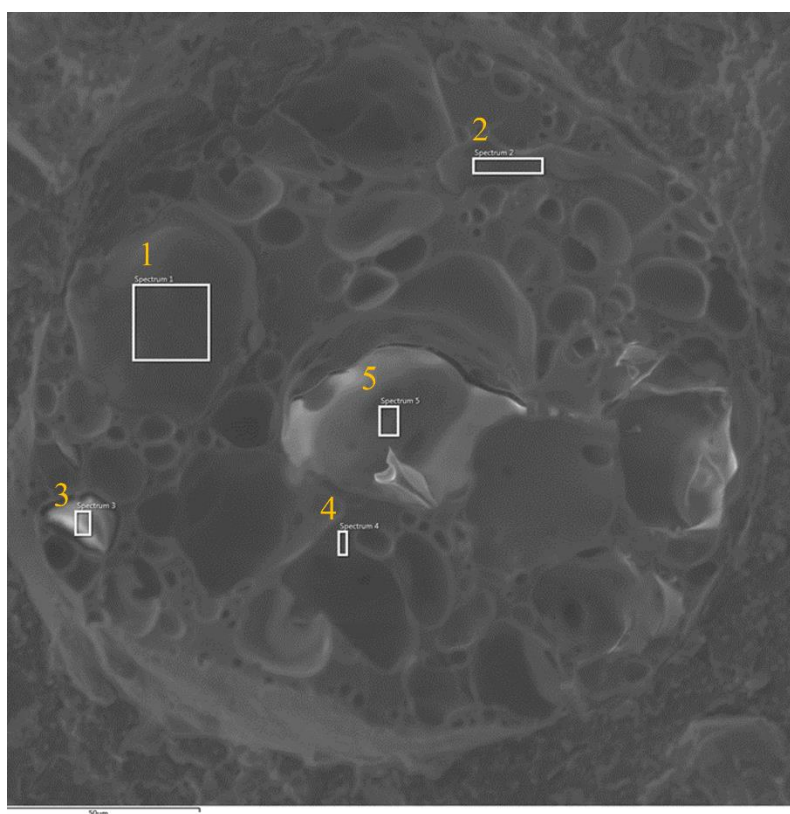


Obrázek 42: Snímek z analýzy vzorku BK19 – M/A1-50/P-40/PN-20, zvětšení 5000.



Obrázek 43: Snímek z analýzy vzorku BK19 – M/A1-50/P-40/PN-20, zvětšení 20 000.

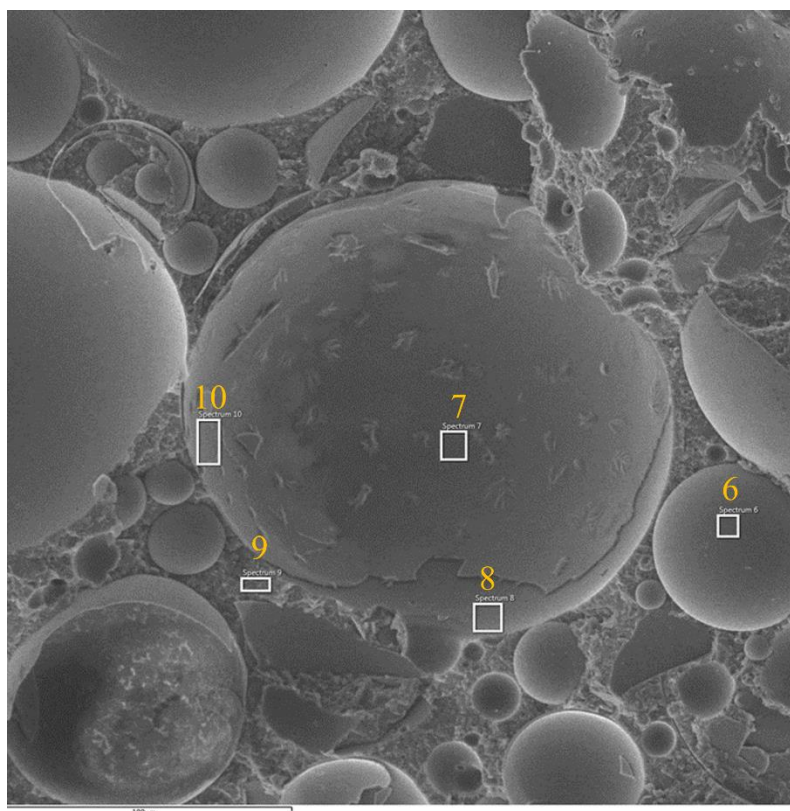
U vzorků M/A1-100/P-20 (BK13) a M/A1-100/DK-20 (BK14) byla ve vybraných případech provedena EDX analýza prvkového složení. Analyzované oblasti daných vzorků obsahují obrázky 44 a 45. Prvková složení v jednotlivých oblastech vzorků uvádí tabulky 5 a 6. Zajímavé výsledky přinesla prvková analýza oblastí vzorku BK13, u kterých došlo k průniku matrice do narušených pórů částic expandovaného skla. Obsah hliníku, který je připisován použitému plnivu A na bázi  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , v těchto vtcích prudce klesl. Zbylé měřené oblasti odpovídaly předpokladům.



Obrázek 44: Snímek vzorku BK13 – M/A1-100/P-20 pro provedení EDX analýzy (viz obrázek 35).

Tabulka 6: Výsledky EDX analýzy vzorku BK13.

	C [%]	O [%]	Na [%]	Mg [%]	Al [%]	Si [%]	K [%]	Ca [%]
Oblast 1	86,93	10,08	0,23		2,06	0,7		
Oblast 2	84,02	11,66	0,87			2,87		0,57
Oblast 3	84,07	14,41	0,27		0,15	1,09		
Oblast 4	5,72	46,73	7,16	0,91	0,59	30,9	0,77	7,23
Oblast 5	13,11	39,59	3,61	0,64		14,38	1,67	27



Obrázek 45: Snímek vzorku BK14 – M/A1-100/DK-20 pro provedení EDX analýzy (viz obrázek 38).

Tabulka 7: Výsledky EDX analýzy vzorku BK14.

	C [%]	O [%]	Na [%]	Al [%]	Si [%]
Oblast 6	12,09	54,18	9,68		24,05
Oblast 7	51,42	32,79	3,07	0,8	11,92
Oblast 8	76,47	21	0,29	1,83	0,41
Oblast 9	54,77	35,49	0,31	8,79	0,64
Oblast 10	56,48	27,89	2,28	0,95	12,41

Obrázek 46 a 47 pochází z analýzy vzorku M/A3-50 (BK7), který stejně jako připravený vzorek M/A1-100 (BK2) obsahuje pouze typ plniva A. V tomto vzorku bylo ovšem použito plnivo A3. Při porovnání obrázků 31 a 46 je na první pohled zřetelně viditelný rozdíl ve velikosti jednotlivých částic plniva, což také dokládají rozměry vybraných zrn na obrázcích 32 a 47. Změna typu užitého plniva A neměla dopad na zhoršení mezifázového rozhraní plniva a matice.

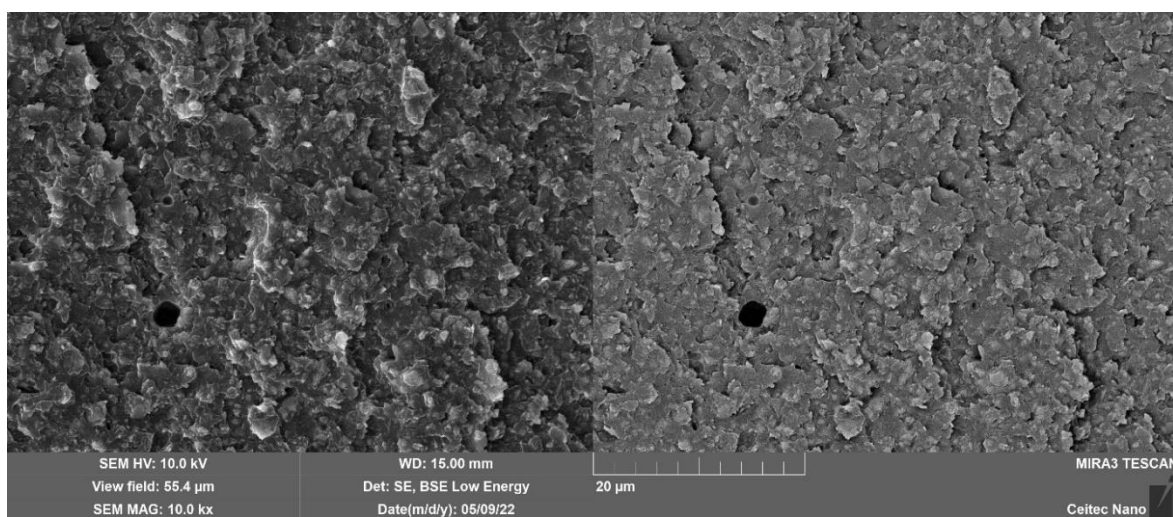
Na obrázcích 48 až 50 jsou zachyceny snímky z analýzy vzorku M/A3-50/P-20 (BK10) obsahující plnivo P. Obrázek 48 naznačuje dobrou dispergaci částic expandovaného skla,

při srovnání s obrázkem 33 je patrný čistší lom vzorku BK10, který byl způsoben jemnějším plnivem A3. Dále je patrný značný úbytek vzduchových kapslí. Stejně jako u předchozích vzorků obsahujících plnivo P došlo i zde k průtokům matrice do dutin částic expandovaného skla.

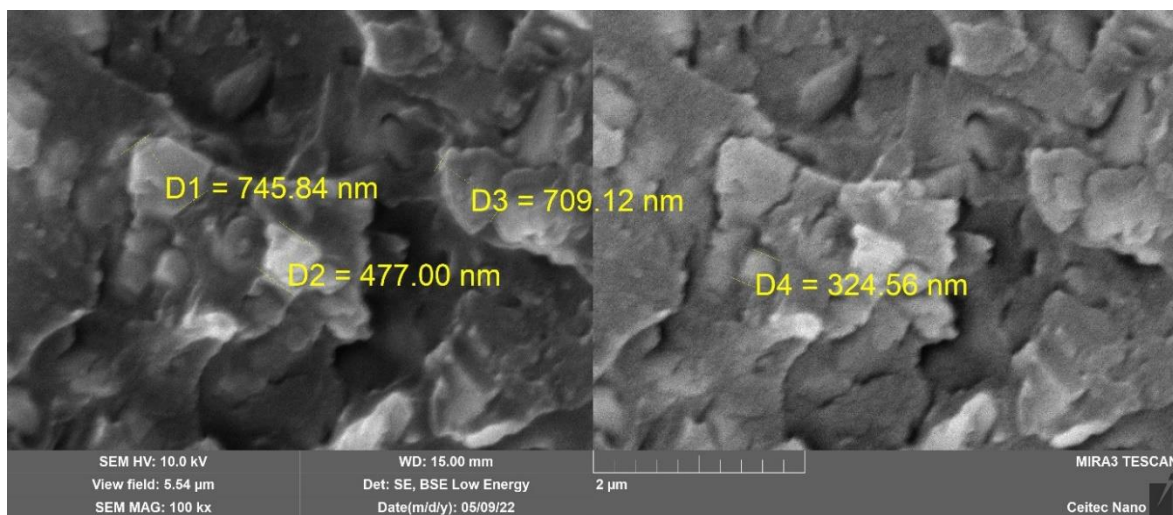
Vybrané snímky z analýzy vzorku M/A3-50/DK-20 (BK11) obsahují obrázky 51 až 53. Jevy, které byly pozorovány při analýze vzorku BK11 byly takřka totožné s jevy pozorovanými při analýze vzorku M/A1-100/DK-20 (BK14). Použití jemnějšího plniva typu A nevykazovalo pozorovatelné zlepšení adheze plniva DK k matrici (viz obrázek 52 a 53).

Obrázky 54 až 56 jsou vybranými snímky z analýzy vzorku M/A3-50/P-20/PN-20 (BK15). Vzorek BK15 vykazoval v mnohých ohledech stejné chování jako předešlé vzorky obsahující plnivo P. Adheze matrice k plnivu PN se nahrazením plniva A1 plnivem A3 nijak nezměnila.

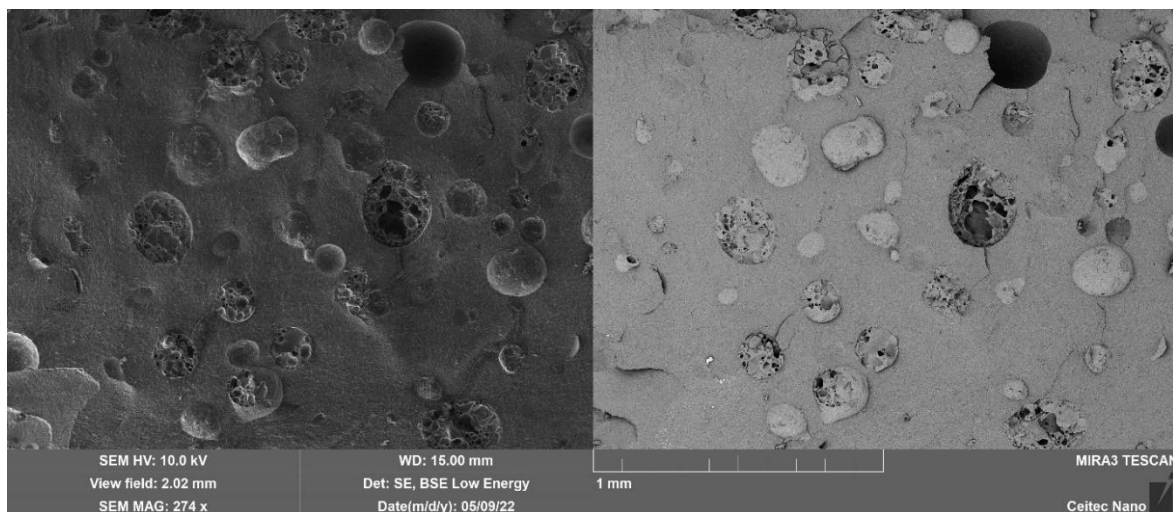
Obrázky 57 a 58 pak ukazují strukturu referenčního vzorku retardovaného systému O. Z obrázku 58 lze vidět, že tento vzorek, podobně jako připravené vzorky s plnivem A, obsahuje plnivo destičkovitého charakteru, jehož složení výrobce neudává.



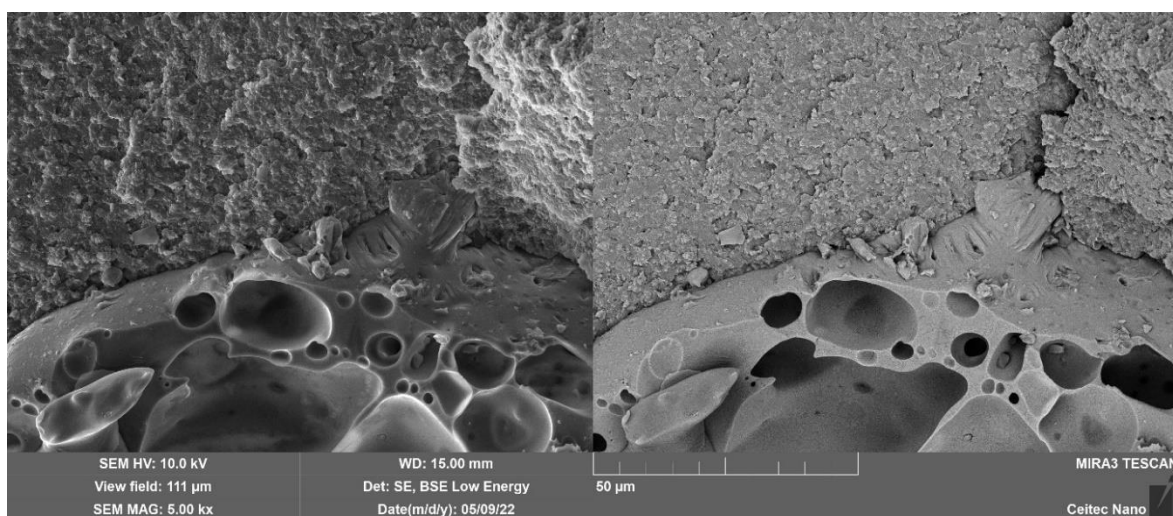
*Obrázek 46: Snímek z analýzy vzorku BK7 – M/A3-50, zvětšení 10 000.*



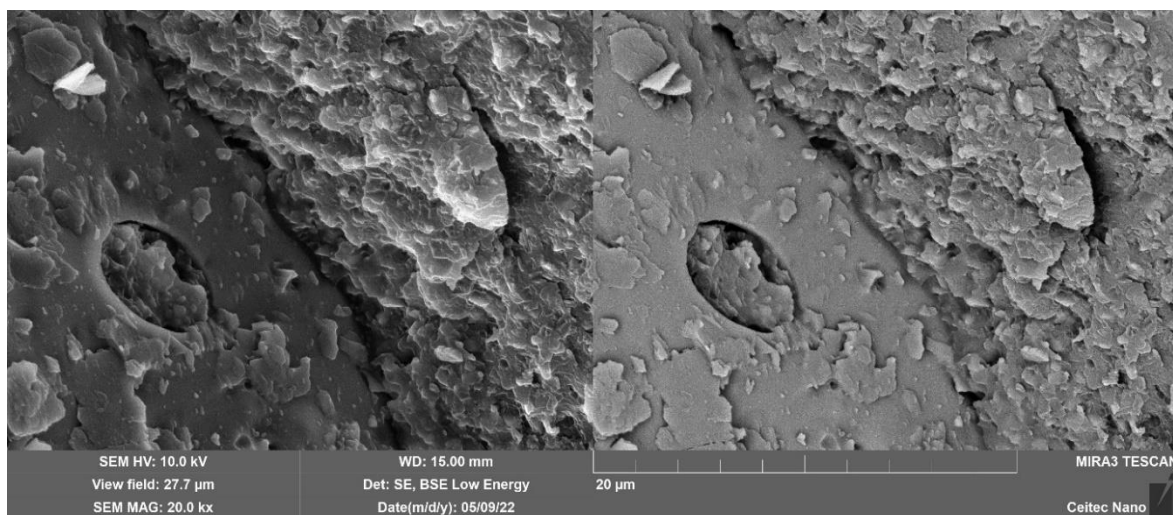
Obrázek 47: Snímek z analýzy vzorku BK7 – M/A3-50, zvětšení 100 000.



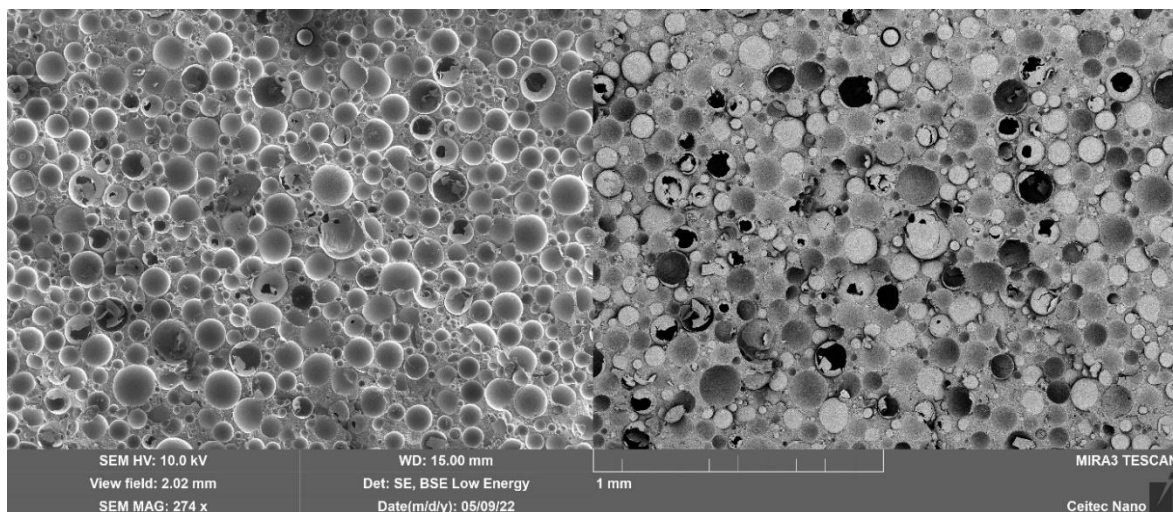
Obrázek 48: Snímek z analýzy vzorku BK10 – M/A3-50/P-20, zvětšení 274.



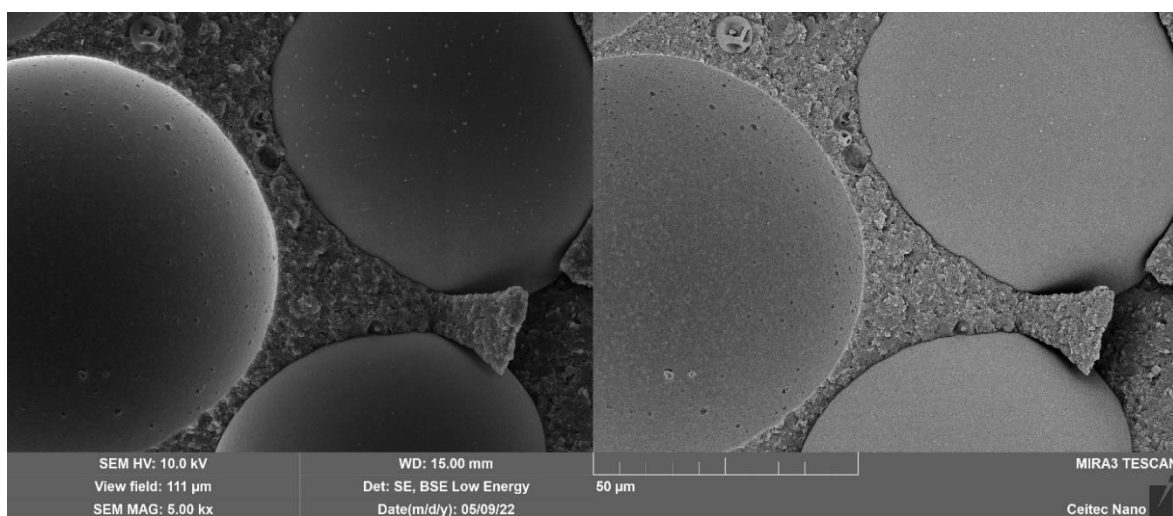
Obrázek 49: Snímek z analýzy vzorku BK10 – M/A3-50/P-20, zvětšení 5000.



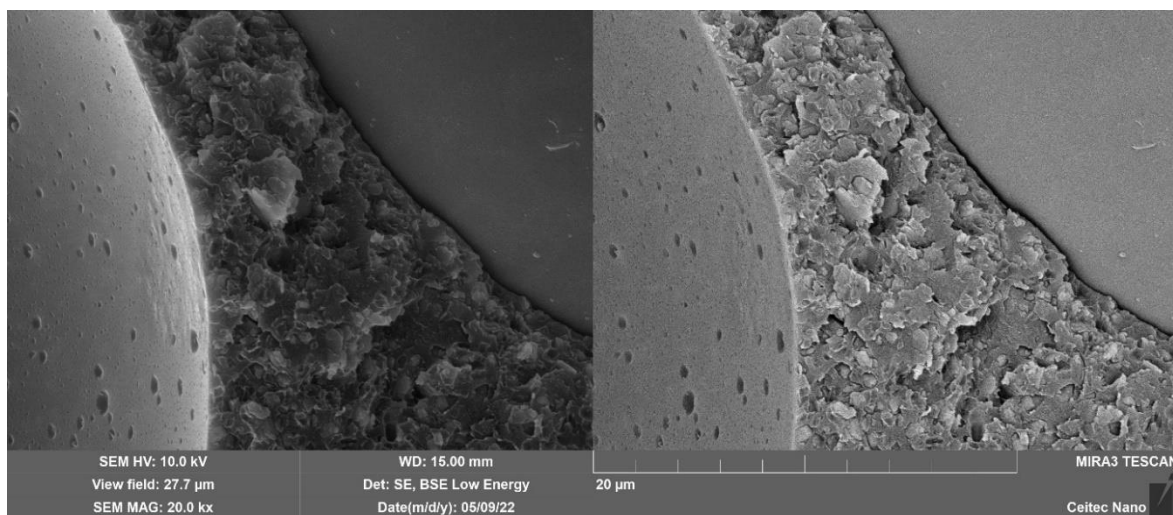
Obrázek 50: Snímek z analýzy vzorku BK10 – M/A3-50/P-20, zvětšení 20 000.



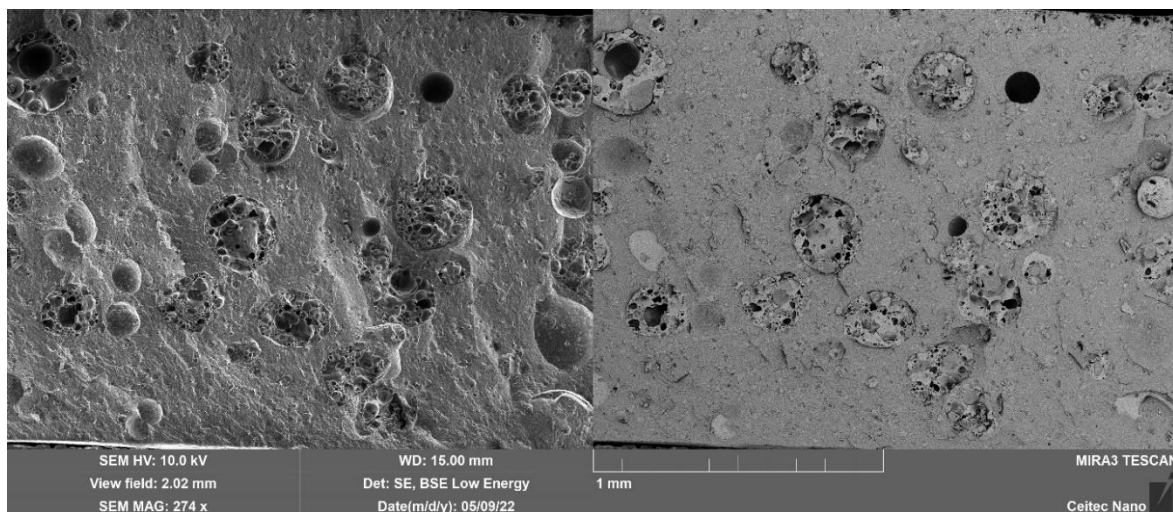
Obrázek 51: Snímek z analýzy vzorku BK11 – M/A3-50/DK-20, zvětšení 274.



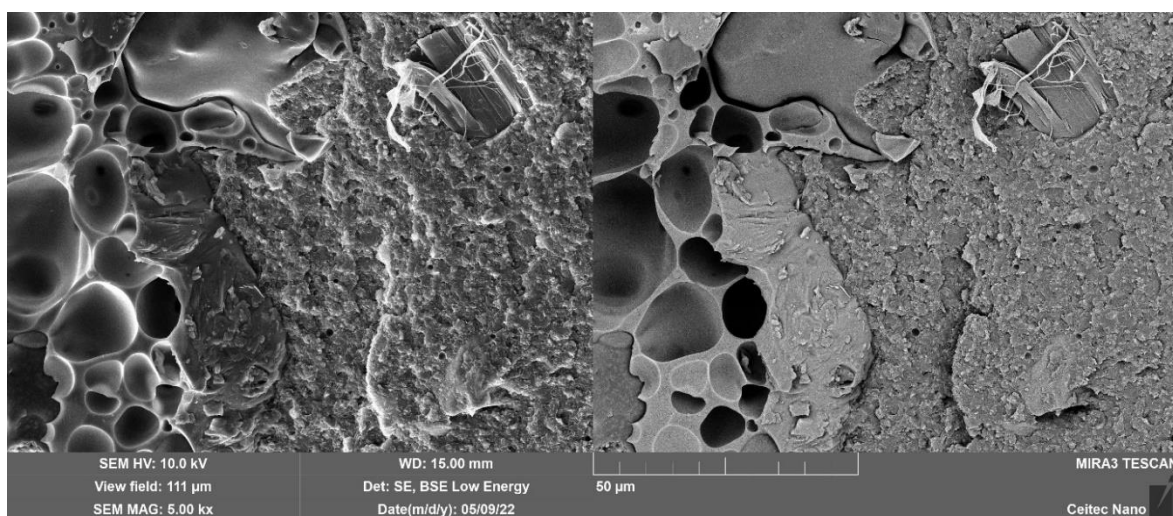
Obrázek 52: Snímek z analýzy vzorku BK11 – M/A3-50/DK-20, zvětšení 5000.



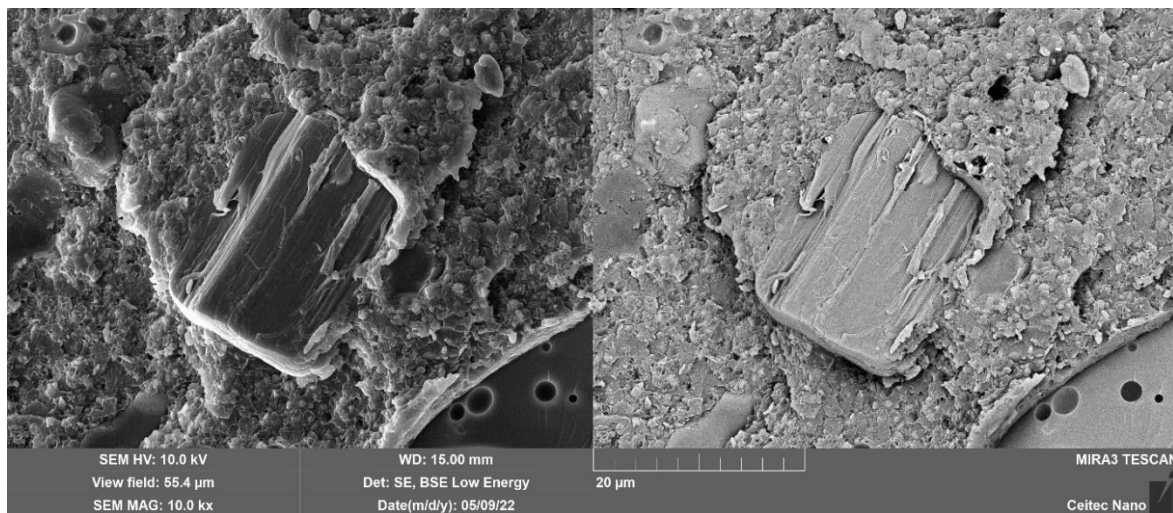
Obrázek 53: Snímek z analýzy vzorku BK11 – M/A3-50/DK-20, zvětšení 20 000.



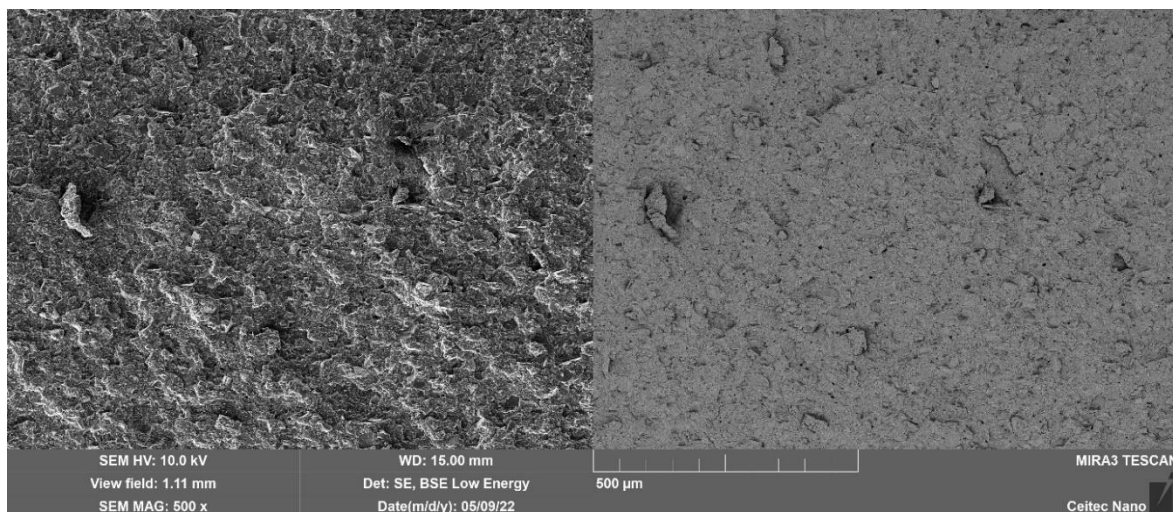
Obrázek 54: Snímek analýzy vzorku BK15 – M/A3-50/P-20/PN-20, zvětšení 274.



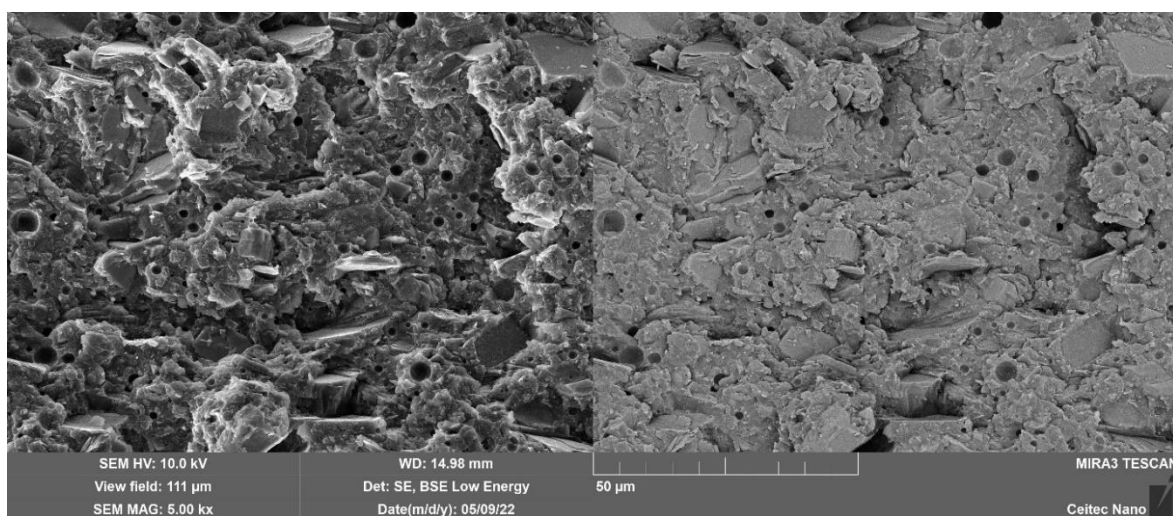
Obrázek 55: Snímek z analýzy vzorku BK15 – M/A3-50/P-20/PN-20, zvětšení 5000.



Obrázek 56: Snímek z analýzy vzorku BK15 – M/A3-50/P-20/PN-20, zvětšení 10 000.



Obrázek 57: Snímek z analýzy referenčního vzorku O, zvětšení 500.



Obrázek 58: Snímek z analýzy referenčního vzorku O, zvětšení 5000.

## 4. ZÁVĚR

Během experimentální fáze bylo připraveno celkem 17 plněných pryskyřičných systémů obsahujících retardér hoření na bázi  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , expandované sklo, duté skleněné mikrokoule a popřípadě sekundární retardér hoření na bázi sloučeniny dusíku a fosforu. Všechny vzorky podstoupily měření reologických vlastností. Na základě průběhu tokových křivek a složení vzorků byly následně vybrány vzorky, které byly podrobeny plamenovým zkouškám dle normy ČSN EN 60695-11-10. Z výsledků plamenových zkoušek byly poté vybrány vzorky, u kterých byly sledovány změny mechanických a termomechanických vlastností. Experimentální data byla ve finální fázi doplněna SEM analýzou lomových ploch.

Výsledky měření reologických vlastností jasně prokázaly vliv přídavku anorganických částicových plniv na viskozitu vzorků. U vzorků obsahujících pouze retardér hoření typu A, byly nejvyšší hodnoty viskozity naměřeny u vzorku obsahující největší hmotnostní podíl plniva s nejmenšími rozměry částic A3. Časticové plnivo DK mělo na viskozitu vzorku podstatně vyšší dopad než plnivo P, což je odůvodněno menšími rozměry plniva DK a větším přidávaným objemem, jelikož se do vzorků přidávalo plnivo na základě hmotnostních dílů. Přídavek sekundárního retardéru hoření PN taktéž vykazoval pozitivní vliv na nárůst viskozity pryskyřičných systémů. Tixotropní vlastnosti čisté matrice M byly přídavkem anorganických plniv sníženy. Největší pokles tixotropních vlastností vzorku způsobil přídavek plniva DK.

Přídavkem plniva A do polyesterové matrice bylo při průběhu plamenových zkoušek docíleno zmenšení plamene, minimalizování odpadu hořících kusů vzorku během zkoušky hoření ve svislé poloze a taktéž snížení vývinu nedýchatelného dýmu. Přítomnost sekundárních plniv P a DK měla za následek potlačení účinku retardéru hoření při obou polohách vzorku. Vzorky obsahující plnivo A v kombinaci se sekundárním retardérem hoření PN vykazovaly odolnost proti prvnímu zapálení při zkoušce ve svislé poloze, nicméně po druhém zapálení došlo k odhoření až k upínací svorce. Jelikož byly všechny připravené materiály, včetně referenčních vzorků, při zkoušce ve svislé poloze označeny jako odhořelé k upínací svorce, nebylo je možné zařadit do žádného klasifikačního stupně, který norma udává. Těchto výsledků bylo dosaženo pravděpodobně kvůli nedostačujícím tloušťkám jednotlivých vzorků. Všechny připravené materiály, včetně referenčních vzorků, splňují dle normy podmínky pro zařazení pod nejvyšší klasifikační stupeň HB, pro zkoušku při horizontální poloze.

Výsledky ohybových zkoušek prokázaly nejvyšší pevnosti u referenčního vzorku čisté matrice M. Přídavek anorganických plniv způsobil pokles naměřených hodnot pevnosti. Menší pokles hodnot pevnosti u vzorků obsahujících pouze plnivo A, může být částečně odůvodněn převážně destičkovitou strukturou částic plniva. Přídavek anorganických plniv měl za následek vzrůst modulu pružnosti ve vzorcích. Největší nárůst modulu pružnosti byl naměřen u vzorků obsahujících plnivo P. Zvýšení modulu pružnosti bylo způsobeno aditivací polyesterové pryskyřice plnivy, které měly vyšší hodnoty modulu pružnosti. Přidáním anorganického plniva došlo zároveň k výraznému poklesu poměrného prodloužení na mezi pevnosti vzorků.

Termomechanické odezvy vzorků byly zkoumány pomocí DMA analýzy. Dle předpokladu byl přídavek anorganických plniv ve vzorcích doprovázen vzrůstem modulu pružnosti.

U vzorků obsahujících plnivo DK byl sledován pozvolnější pokles modulu pružnosti v závislosti na teplotě. Posun  $T_g$  přidáním plniv nebyl výrazný.

SEM analýza lomových ploch prokázala dobrou dispergaci částic plniv ve všech vzorcích, kdy nebyly pozorovány výraznější aglomeráty. Jednotlivé částice plniv A a PN byly dobře smočené a vykazovaly znaky dobré adheze k matrici. Plniva P a DK vykazovala méně kvalitní mezifázová rozhraní s matricí. Lepší adheze plniva P je pravděpodobně zapříčiněna pozorovanými vtoky matrice do otevřených pórů plniva.

I přes veškerou snahu o omezení obsahu vzduchových bublinek ve vzorcích, byly tyto bubliny v některých vzorcích pozorovány. Tyto a jiné defekty vzniklé během přípravy vzorků mohly hrát určitou roli zejména při ohybových zkouškách a DMA analýze. Při delších časových možnostech by bylo vhodné provést měření hustoty jednotlivých vzorků a kvantifikovat efekt lehčení aplikací plniv P a DK například pyknometrickou metodou.

Tato práce může v budoucnu sloužit jako vhodný podklad pro další pokračování, ve kterém mohou být prozkoumány efekty plniv ve vzorcích kombinující jednotlivé typy plniva A v rozličných poměrech a plniva P, DK a PN tak, aby bylo v konečné fázi dosaženo lepších vlastností výsledného kompozitního materiálu, který by mohl představovat perspektivní materiál pro aplikace například v automobilovém průmyslu.

## 5. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] MÍŠEK, Bohumil. *Kompozity*. Brno: Technický dozorčí spolek - Sekce materiálů a svařování, 2003. ISBN 80-903-3860-7.
- [2] CHUNG, Deborah D. L. *Composite materials: science and applications*. Second edition. London: Springer-Verlag, 2010. Engineering materials and processes. ISBN 978-184-8828-315.
- [3] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003. ISBN 80-214-2443-5.
- [4] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [5] CHUNG, Deborah D.L. *Carbon Composites: Composites with Carbon Fibers, Nanofibers, and Nanotubes*. 2. Elsevier, 2017. ISBN 978-0-12-804459-9.
- [6] CHOTĚBORSKÝ, Rostislav. *Nauka o materiálu*. 1. V Praze: Česká zemědělská univerzita, 2006. ISBN 80-213-1442-7.
- [7] AFOLABI, Lukmon Owolabi, Zulkifli Mohamad ARIFF, Syed Fuad Saiyid HASHIM, Thamer ALOMAYRI, Shahrudin MAHZAN, Kamarul-Azhar KAMARUDIN a Ibrahim Dauda MUHAMMAD. Syntactic foams formulations, production techniques, and industry applications: a review. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020, **9**(5), 10698-10718. ISSN 22387854. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmrt.2020.07.074
- [8] *Vlastnosti polyethylénu* [online]. 2015 [cit. 2022-03-13]. Dostupné z: <https://www.techportal.cz/33/vlastnosti-polyethylenu-uniqueidmRRWSbk196FNf8-jVUh4EqQUkSFod1GxYXINuL5OkcY/>
- [9] *Struktura polymerů a její vliv na vlastnosti* [online]. [cit. 2022-03-12]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/03.html>
- [10] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [11] ROTHON, Roger N. Rotheron, ed. *Particulate-Filled Polymer Composites*. 2. Shrewsbury, UK: Rapra Technology Limited, 2003. ISBN 1-85957-382-7.
- [12] XANTHOS, Marino, ed. *Functional fillers for plastics*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. ISBN 35-273-1054-1.

- [13] ROTHON, Roger, ed. *Fillers for Polymer Applications*. Springer, 2017. ISBN 978-3-319-28116-2.
- [14] JASSO-GASTINEL, Carlos F. a José M. KENNY, ed. *Modification of Polymer Properties*. Elsevier Inc., 2017. ISBN 978-0-323-44353-1.
- [15] WYPYCH, George. *Handbook of fillers*. 2. Toronto – New York: ChemTec Publishing, 2000. ISBN 1-895198-19-4.
- [16] LIU, Quanyi, Donghui WANG, Zekun LI, Zhifa LI, Xiaoliang PENG, Chuanbang LIU, Yu ZHANG a Penglun ZHENG. Recent Developments in the Flame-Retardant System of Epoxy Resin. *Materials*. Basel, 2020, **13**(9). ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13092145
- [17] DODIUK, Hanna a Sidney H GOODMAN, ed. *Handbook of thermoset plastics*. 3. Elsevier, 2014. ISBN 978-1-4557-3107-7.
- [18] *Poraver expanded glass* [online]. [cit. 2022-03-23]. Dostupné z: <https://poraver.com/en/poraver/>
- [19] AL-SAHLANI, Kadhim, Mehdi TAHERISHARGH, Erich KISI a Thomas FIEDLER. Controlled Shrinkage of Expanded Glass Particles in Metal Syntactic Foams. *Materials*. 2017, 10(9). ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma10091073
- [20] ČSN EN 60695-11-10. *Zkoušení požárního nebezpečí – Část 11-10: Zkoušky plamenem: Zkouška plamenem o výkonu 50 W při vodorovné a při svislé poloze vzorku*. 2. 2016.
- [21] SCHAETZ, Miroslav a Petr VONDRÁČEK. *Zkoušení polymerů*. 2. přepr. a dopl.vyd. Praha: VŠCHT, 1988, 276 s.
- [22] WEITZENBÖCK, Jan R. *Adhesives in Marine Engineering*. Woodhead Publishing Limited, 2012. ISBN 978-1-84569-452-4.
- [23] BERGSTRÖM, Jörgen. *Mechanics of solid polymers: theory and computational modeling*. Amsterdam: Elsevier, 2015. *Plastics design library*. ISBN 978-0-323-31150-2.
- [24] LEDNICKÝ, František. *Mikroskopie a morfologie polymerů*. Liberec: Technická univerzita, 2009. ISBN 978-80-7372-486-3.
- [25] *Electron microscopy* [online]. 2021 [cit. 2022-03-20]. Dostupné z: <https://www.microscopy.ethz.ch/>

## 6. SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

### 6.1. Seznam použitých zkratk

BSE	zpětně odražené elektrony
CEITEC	Středoevropský technologický institut
DK	duté skleněné mikrokoule
DMA	dynamická mechanická analýza
DMTA	dynamická mechanická termická analýza
DPB	dibenzoylperoxid
DSC	diferenciální snímací kalorimetrie
EDX	energieově disperzní spektrometrie
EP-R	epoxidová pryskyřice
EPR	ethylen propylenový kaučuk
M	polyesterová matrice
P	expandované sklo
PA	polyamid
PC	polykarbonát
PE	polyethylen
PEEK	polyetheretherketon
PF-R	fenolické pryskyřice
PN	sloučenina na bázi dusíku a fosforu
PP	polypropylen
SE	sekundární elektrony
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
TP	tvarový poměr
UP-R	nenasycená polyesterová pryskyřice
VE-R	vinylesterová pryskyřice

## 6.2. Seznam použitých symbolů

$A$	obsah průřezu
$E_p$	modul pružnosti
$E$	modul pevnosti
$\varepsilon$	relativní prodloužení
$E_0$	elastický modul matrice
$F$	tažná síla
$\phi$	objemový zlomek
$l_0$	původní délka
$l_1$	výsledná délka
$\eta$	poměr poloměrů částice
$r_o$	vnější poloměr částice
$r_i$	vnitřní poloměr částice
$\sigma$	tahové napětí
$\sigma_c$	pevnost tahu kompozitu
$\sigma_m$	pevnost tahu matrice
$T_g$	teplota skelného přechodu
$T_m$	teplota tání
$a, b, c, d$	konstanty

## 7. PŘÍLOHY

Tabulka 8: Výsledky plamenové zkoušky ve vertikální poloze řady vzorků obsahující plnivo A1.

Číslo vzorku	Vzorek	b [mm]	t <sub>1</sub> [s]	t <sub>2</sub> [s]	t <sub>2+3</sub> [s]	kapky	vznícení bavlny	odhoření k upínací svěrci	Klasifikační stupeň
BK2	1	1,6 ± 0,2	221	-	221	Ne	Ne	Ano	-
	2		147	-	147	Ne	Ne	Ano	-
	3		3	150	153	Ne	Ne	Ano	-
	4		170	-	170	Ne	Ne	Ano	-
	5		215	-	215	Ne	Ne	Ano	-
BK13	1	1,8 ± 0,3	2	78	80	Ne	Ne	Ano	-
	2		200	-	200	Ne	Ne	Ano	-
	3		177	-	177	Ne	Ne	Ano	-
	4		195	-	195	Ne	Ne	Ano	-
	5		183	-	183	Ne	Ne	Ano	-
BK14	1	2,1 ± 0,3	104	-	104	Ne	Ne	Ano	-
	2		36	57	93	Ne	Ne	Ne	-
	3		114	-	114	Ne	Ne	Ano	-
	4		132	-	132	Ne	Ne	Ano	-
	5		121	-	121	Ne	Ne	Ano	-
BK19	1	1,9 ± 0,2	162	-	162	Ne	Ne	Ano	-
	2		143	-	143	Ne	Ne	Ano	-
	3		140	-	140	Ne	Ne	Ano	-
	4		169	-	169	Ne	Ne	Ano	-
	5		167	-	167	Ne	Ne	Ano	-
BK21	1	1,8 ± 0,2	2	77	79	Ne	Ne	Ano	-
	2		18	56	74	Ne	Ne	Ano	-
	3		11	62	73	Ne	Ne	Ano	-
	4		4	68	72	Ne	Ne	Ano	-
	5		7	70	77	Ne	Ne	Ano	-
BK22	1	1,7 ± 0,2	25	108	133	Ne	Ne	Ano	-
	2		26	120	146	Ne	Ne	Ano	-
	3		1	125	126	Ne	Ne	Ano	-
	4		75	-	75	Ne	Ne	Ano	-
	5		1	156	157	Ne	Ne	Ano	-

Tabulka 9: Výsledky plamenové zkoušky ve vertikální poloze řady vzorků obsahující plnivo A3.

Číslo vzorku	Vzorek	b [mm]	t <sub>1</sub> [s]	t <sub>2</sub> [s]	t <sub>2+3</sub> [s]	kapky	vznícení bavlny	odhoření k upínací svěrce	Klasifikační stupeň
BK7	1	1,5 ± 0,3	203	-	203	Ne	Ne	Ano	-
	2		174	-	174	Ne	Ne	Ano	-
	3		194	-	194	Ne	Ne	Ano	-
	4		163	-	163	Ne	Ne	Ano	-
	5		177	-	177	Ne	Ne	Ano	-
BK10	1	1,9 ± 0,1	183	-	183	Ne	Ne	Ano	-
	2		185	-	185	Ne	Ne	Ano	-
	3		150	-	150	Ne	Ne	Ano	-
	4		121*	-	121	Ne	Ne	Ano	-
	5		177	-	177	Ne	Ne	Ano	-
BK11	1	2,1 ± 0,2	100	-	100	Ne	Ne	Ano	-
	2		109	-	109	Ne	Ne	Ano	-
	3		110	-	110	Ne	Ne	Ano	-
	4		96	-	96	Ne	Ne	Ano	-
	5		105	-	105	Ne	Ne	Ano	-
BK15	1	1,8 ± 0,2	178	-	178	Ne	Ne	Ano	-
	2		4	148	152	Ne	Ne	Ano	-
	3		130	-	130	Ne	Ne	Ano	-
	4		183	-	183	Ne	Ne	Ano	-
	5		174	-	174	Ne	Ne	Ano	-

\* Odpad vzorku z upínací svěrky

Tabulka 10: Výsledky plamenové zkoušky ve vertikální poloze referenčních vzorků.

Číslo vzorku	Vzorek	b [mm]	t <sub>1</sub> [s]	t <sub>2</sub> [s]	t <sub>2+3</sub> [s]	kapky	vznícení bavlny	odhoření k upínací svěrce	Klasifikační stupeň
M	1	1,3 ± 0,2	75	-	75	Ano	Ano	Ano	-
	2		109	-	109	Ano	Ano	Ano	-
	3		84	-	84	Ano	Ano	Ano	-
	4		103	-	103	Ano	Ano	Ano	-
	5		78	-	78	Ano	Ano	Ano	-
O	1	1,5 ± 0,1	90	-	90	Ne	Ne	Ano	-
	2		160	-	160	Ne	Ne	Ano	-
	3		168	-	168	Ne	Ne	Ano	-
	4		144	-	144	Ne	Ne	Ano	-
	5		170	-	170	Ne	Ne	Ano	-

Tabulka 11: Výsledky plamenové zkoušky v horizontální poloze řady vzorků obsahující plnivo A1.

Číslo vzorku	Vzorek	b [mm]	Hoření po oddálení plamene	Průchod přes 25 mm	Průchod přes 100 mm	t [s]	L [mm]	v [mm·min <sup>-1</sup> ]	Klasifikační stupeň
BK2	1		Ano	Ne	-	-	-	-	HB
	2	1,6 ± 0,2	Ano	Ne	-	-	-	-	HB
	3		Ano	Ne	-	-	-	-	HB
BK13	1		Ano	Ne	-	-	-	-	HB
	2	1,8 ± 0,3	Ano	Ne	-	-	-	-	HB
	3		Ano	Ne	-	-	-	-	HB
BK14	1		Ano	Ne	-	-	-	-	HB
	2	2,1 ± 0,3	Ano	Ne	-	-	-	-	HB
	3		Ano	Ne	-	-	-	-	HB
BK19	1		Ano	Ne	-	-	-	-	HB
	2	1,9 ± 0,2	Ano	Ne	-	-	-	-	HB
	3		Ano	Ne	-	-	-	-	HB
BK21	1		Ano	Ne	-	-	-	-	HB
	2	1,8 ± 0,2	Ano	Ne	-	-	-	-	HB
	3		Ano	Ne	-	-	-	-	HB
BK22	1		Ano	Ne	-	-	-	-	HB
	2	1,7 ± 0,2	Ano	Ne	-	-	-	-	HB
	3		Ano	Ne	-	-	-	-	HB

Tabulka 12: Výsledky plamenové zkoušky v horizontální poloze řady vzorků obsahující plnivo A3.

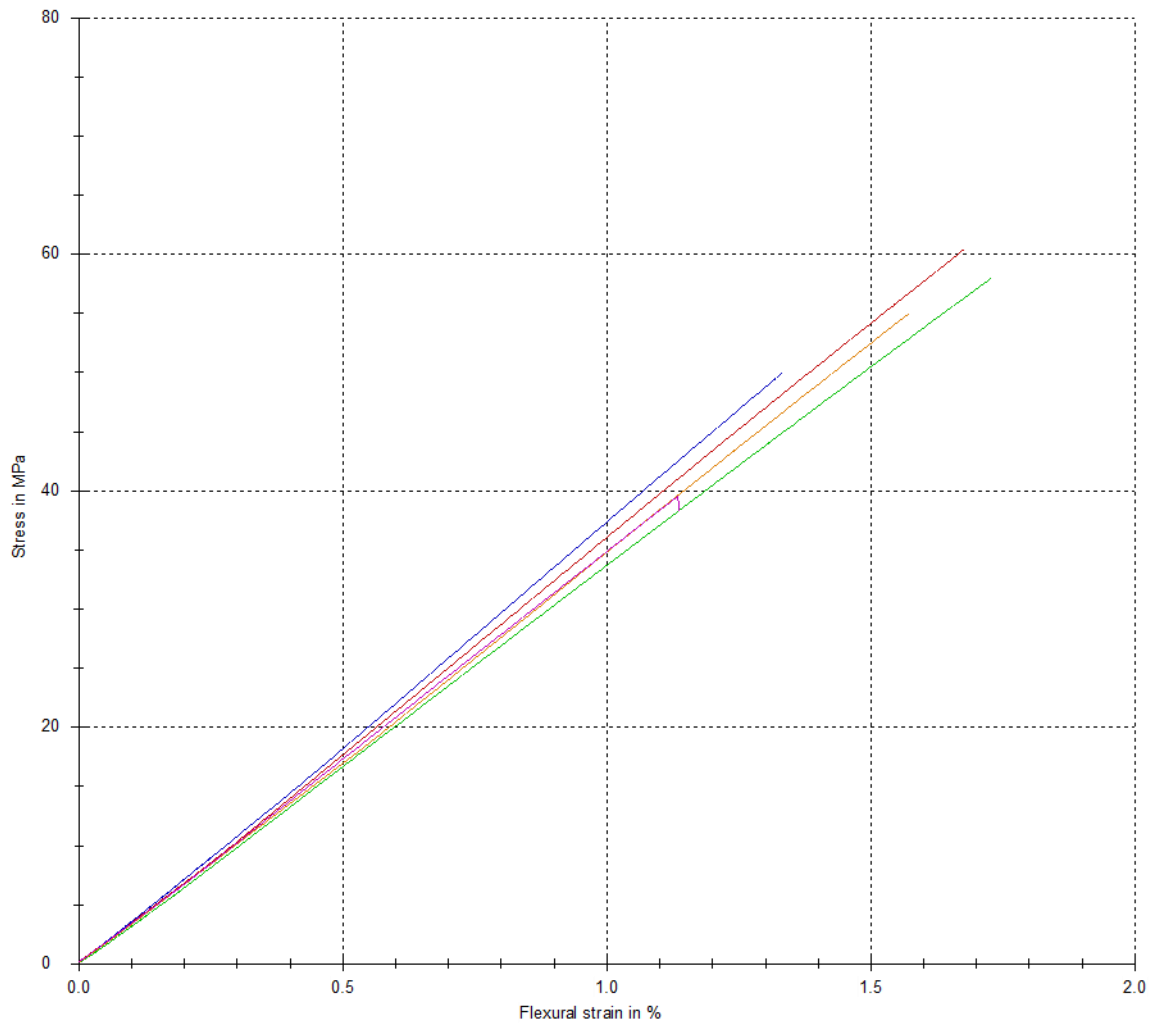
Číslo vzorku	Vzorek	b [mm]	Hoření po oddálení plamene	Průchod přes 25 mm	Průchod přes 100 mm	t [s]	L [mm]	v [mm·min <sup>-1</sup> ]	Klasifikační stupeň
BK7	1		Ano	Ano	Ano	600	75	7,50	HB
	2	1,5 ± 0,3	Ano	Ano	Ano	497	75	9,05	HB
	3		Ano	Ano	Ano	530	75	8,49	HB
BK10	1		Ano	Ano	Ne	487	71	8,75	HB
	2	1,9 ± 0,1	Ano	Ano	Ne	403	72	10,77	HB
	3		Ano	Ano	Ano	423	75	10,64	HB
BK11	1		Ano	Ano	Ano	255	75	17,65	HB
	2	2,1 ± 0,2	Ano	Ano	Ano	252	75	17,86	HB
	3		Ano	Ano	Ano	239	75	18,83	HB
BK15	1		Ano	Ne	-	-	-	-	HB
	2	1,8 ± 0,2	Ano	Ne	-	-	-	-	HB
	3		Ano	Ne	-	-	-	-	HB

Tabulka 13: Výsledky plamenové zkoušky v horizontální poloze referenčních vzorků.

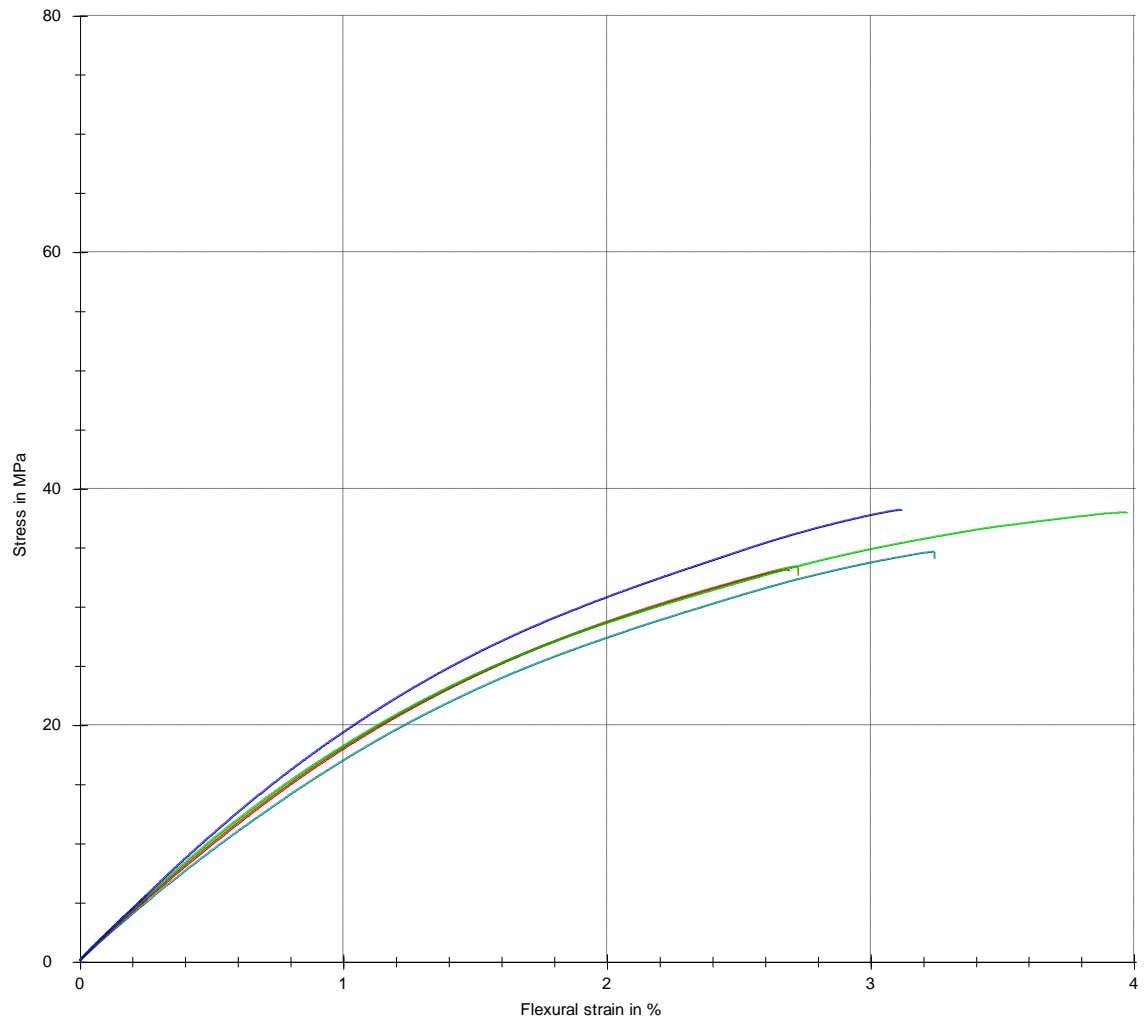
Číslo vzorku	Vzorek	b [mm]	Hoření po oddálení plamene	Průchod přes 25 mm	Průchod přes 100 mm	t [s]	L [mm]	v [mm·min <sup>-1</sup> ]	Klasifikační stupeň
M	1	1,3 ± 0,2	Ano	Ano	Ano	124	75	36,29	HB
	2		Ano	Ano	Ano	123	75	36,59	HB
	3		Ano	Ano	Ano	141	75	31,91	HB
O	1	1,5 ± 0,1	Ano	Ne	-	-	-	-	HB
	2		Ano	Ne	-	-	-	-	HB
	3		Ano	Ne	-	-	-	-	HB

Tabulka 14: Přehled výsledků ohybových zkoušek včetně odchylek.

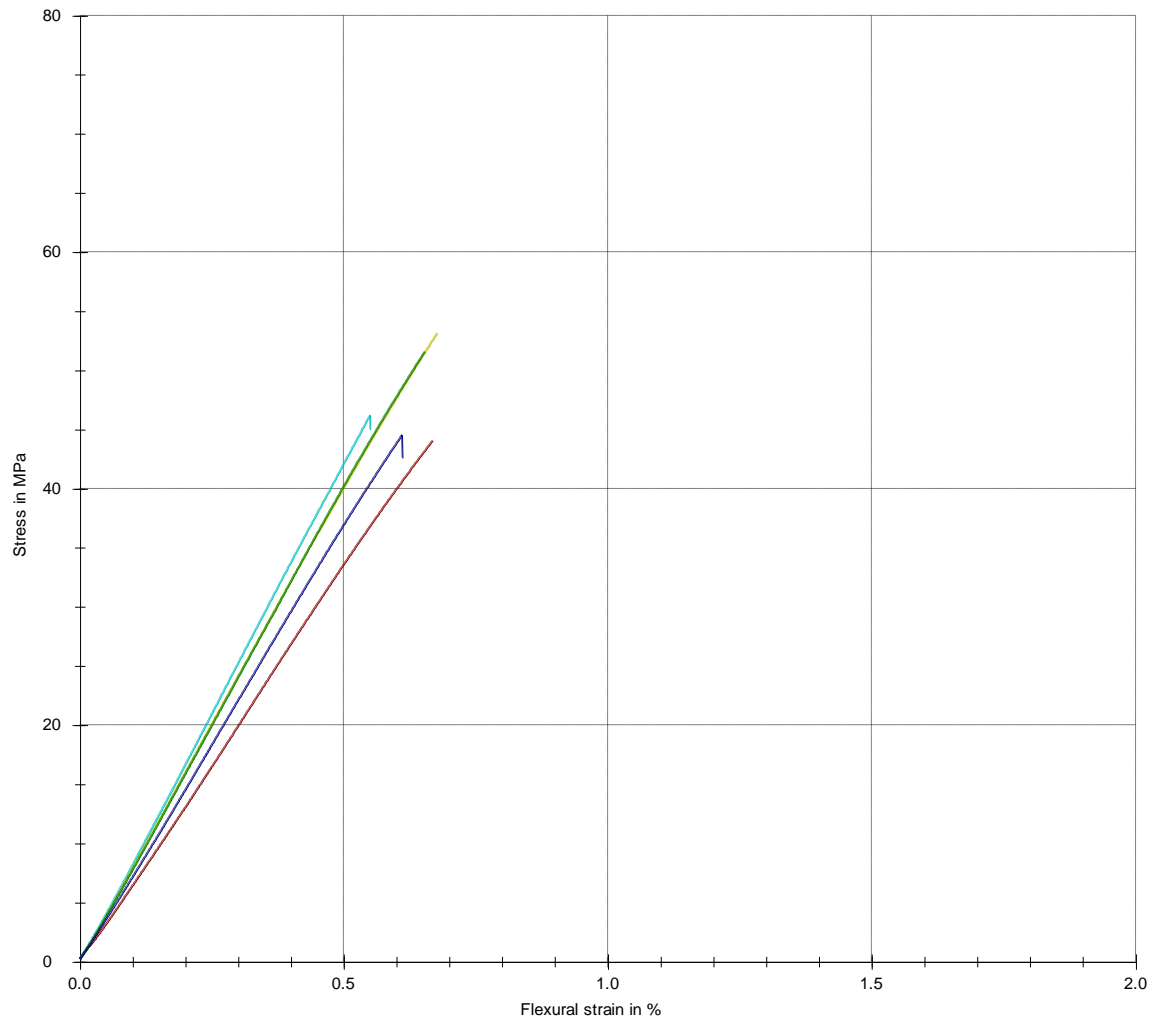
	E <sub>p</sub> [MPa]	σ [MPa]	ε <sub>b</sub> [%]
M	3390/110	53/8	1,48/0,27
O	2040/80	36/2	3,14/0,53
BK2	7740/460	48/4	0,63/0,05
BK13	6360/290	25/3	0,40/0,05
BK14	3880/300	18/1	0,47/0,02
BK19	7380/490	33/2	0,49/0,04
BK7	5800/170	49/5	0,83/0,09
BK10	8340/140	36/2	0,45/0,01
BK11	3050/140	17/1	0,55/0,03
BK15	6680/230	29/3	0,43/0,05



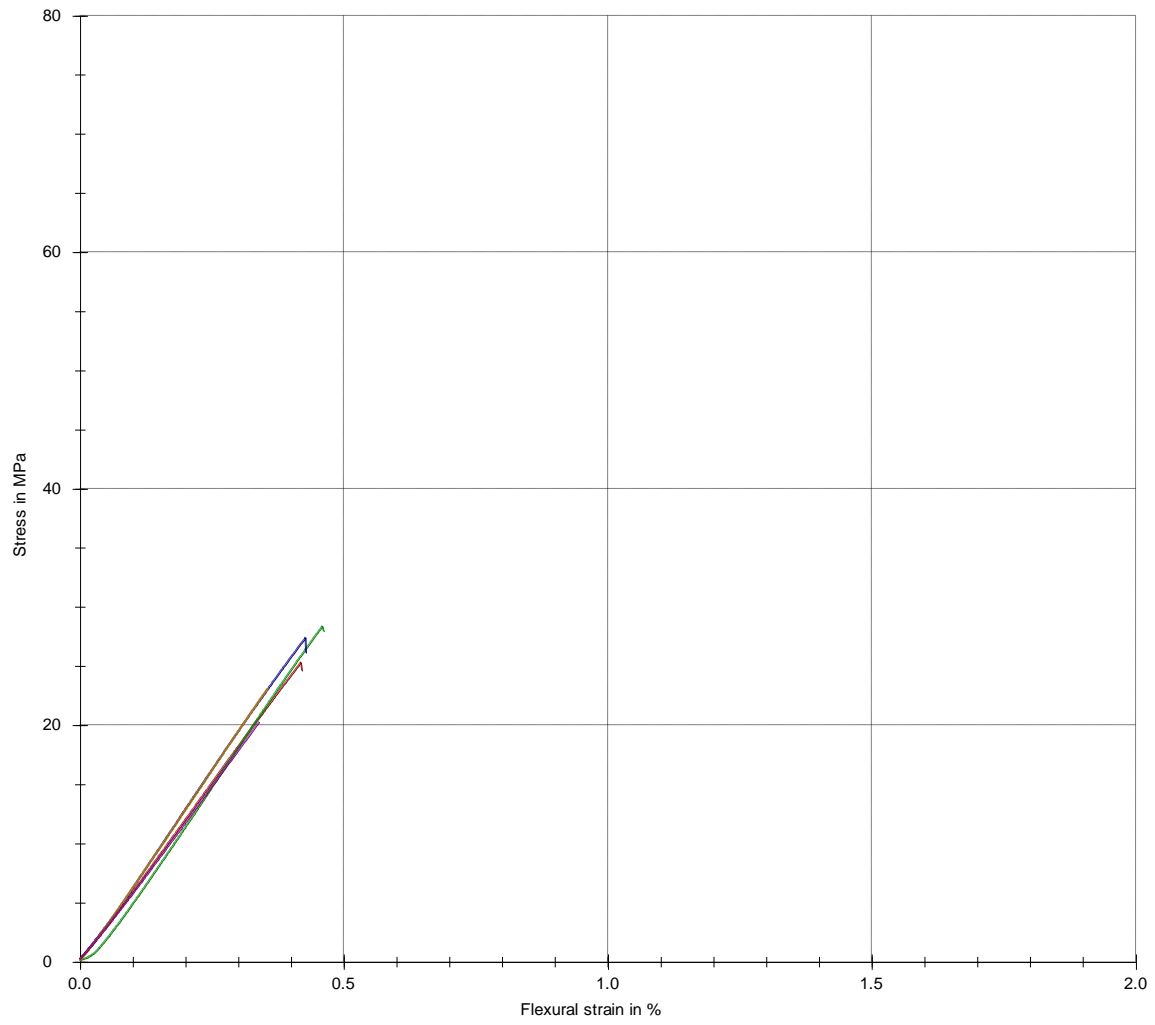
Obrázek 59: Výsledky ohybových zkoušek vzorku M.



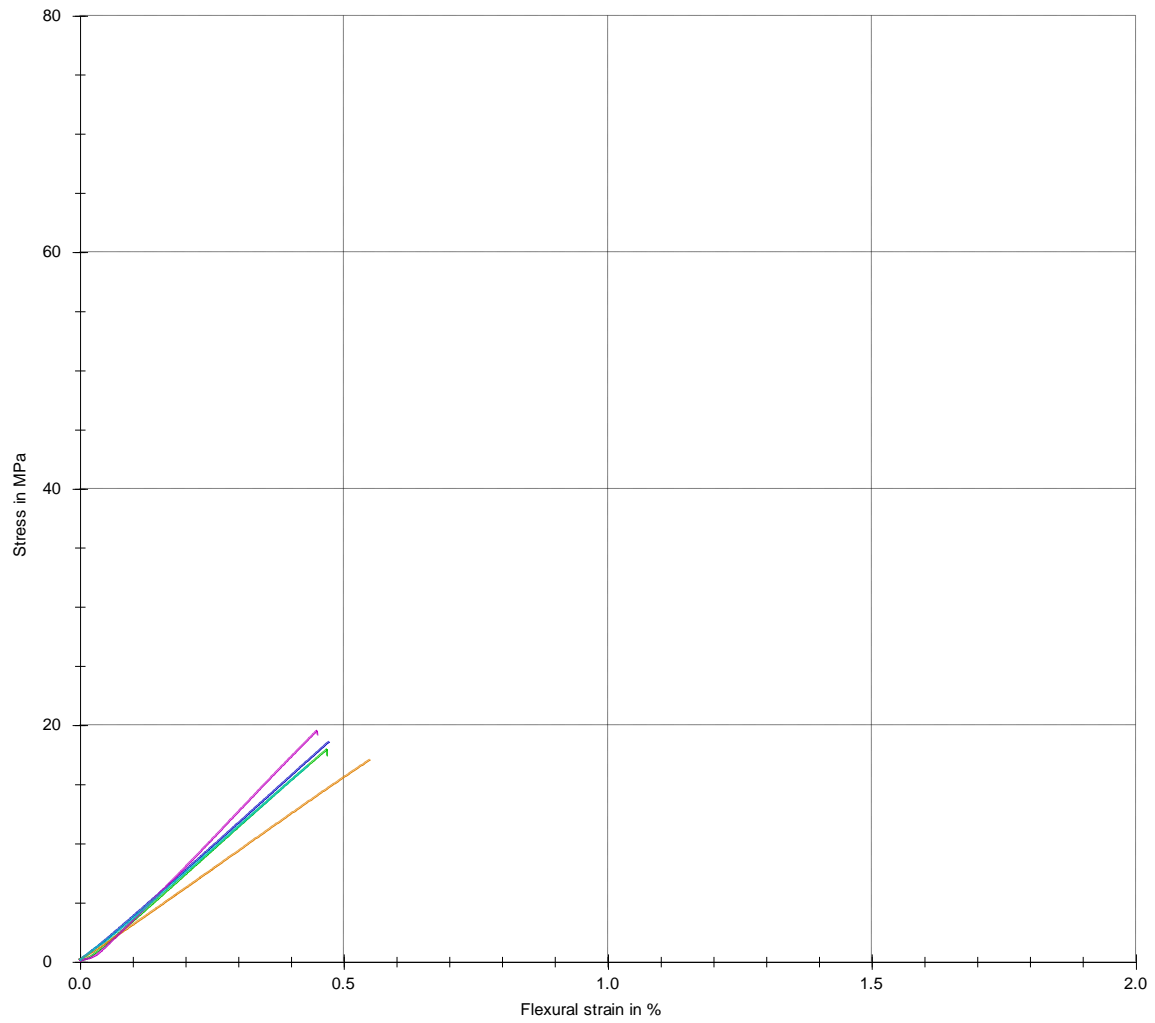
Obrázek 60: Výsledky ohybových zkoušek vzorku O.



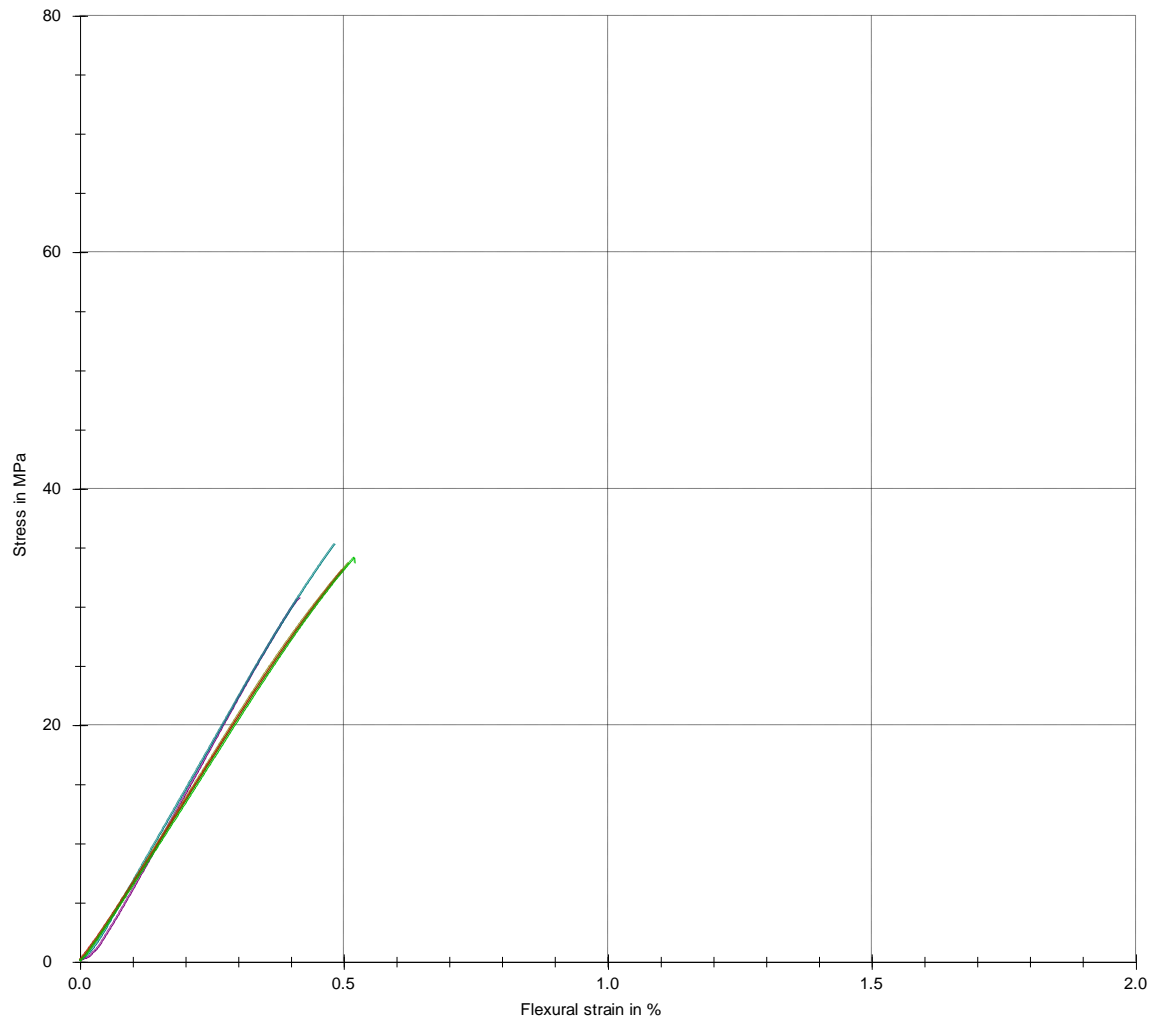
Obrázek 61: Výsledky ohybových zkoušek vzorku BK2 – M/A1-100.



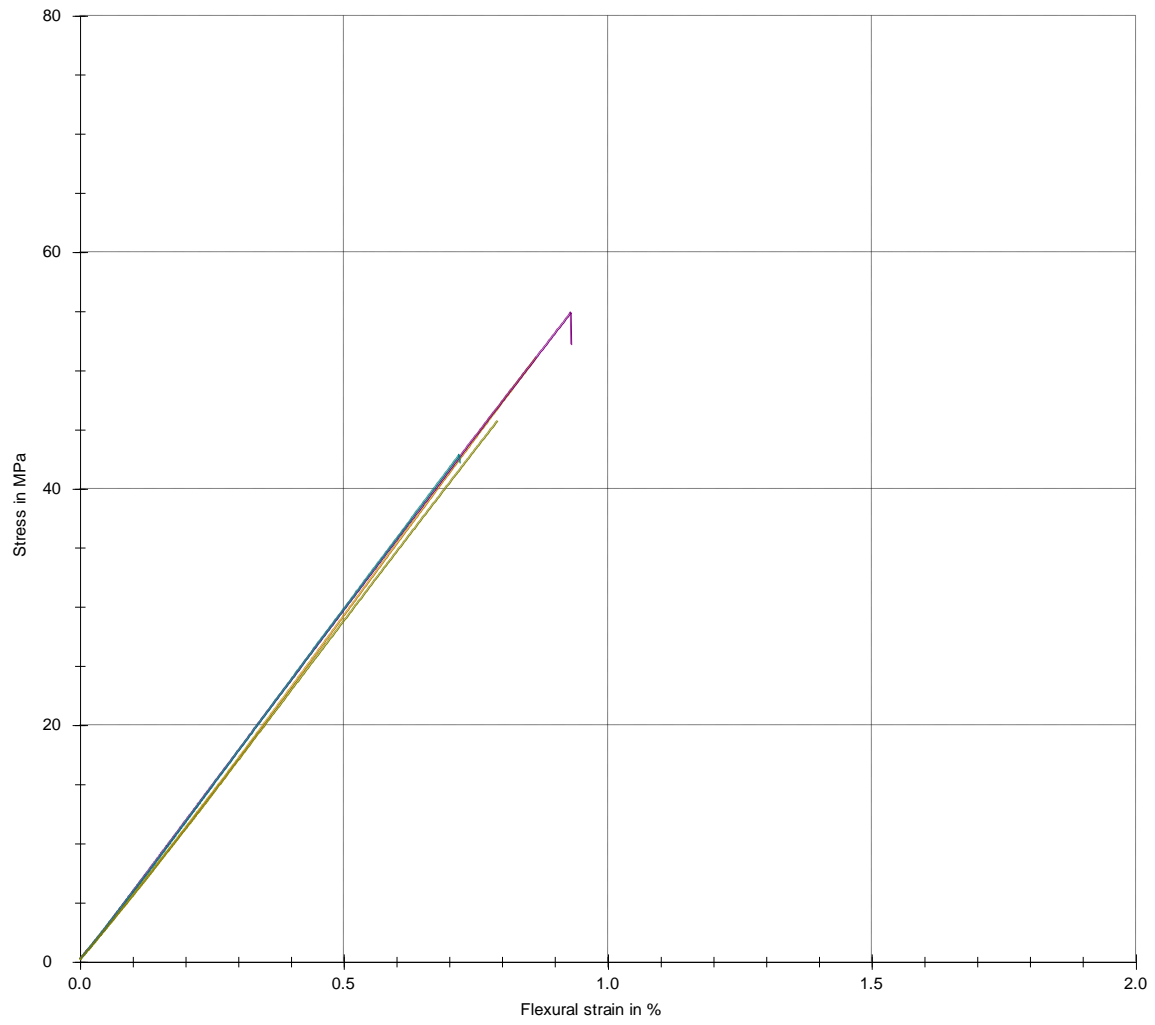
Obrázek 62: Výsledky ohybových zkoušek vzorku BK13 – M/A1-100/P-20.



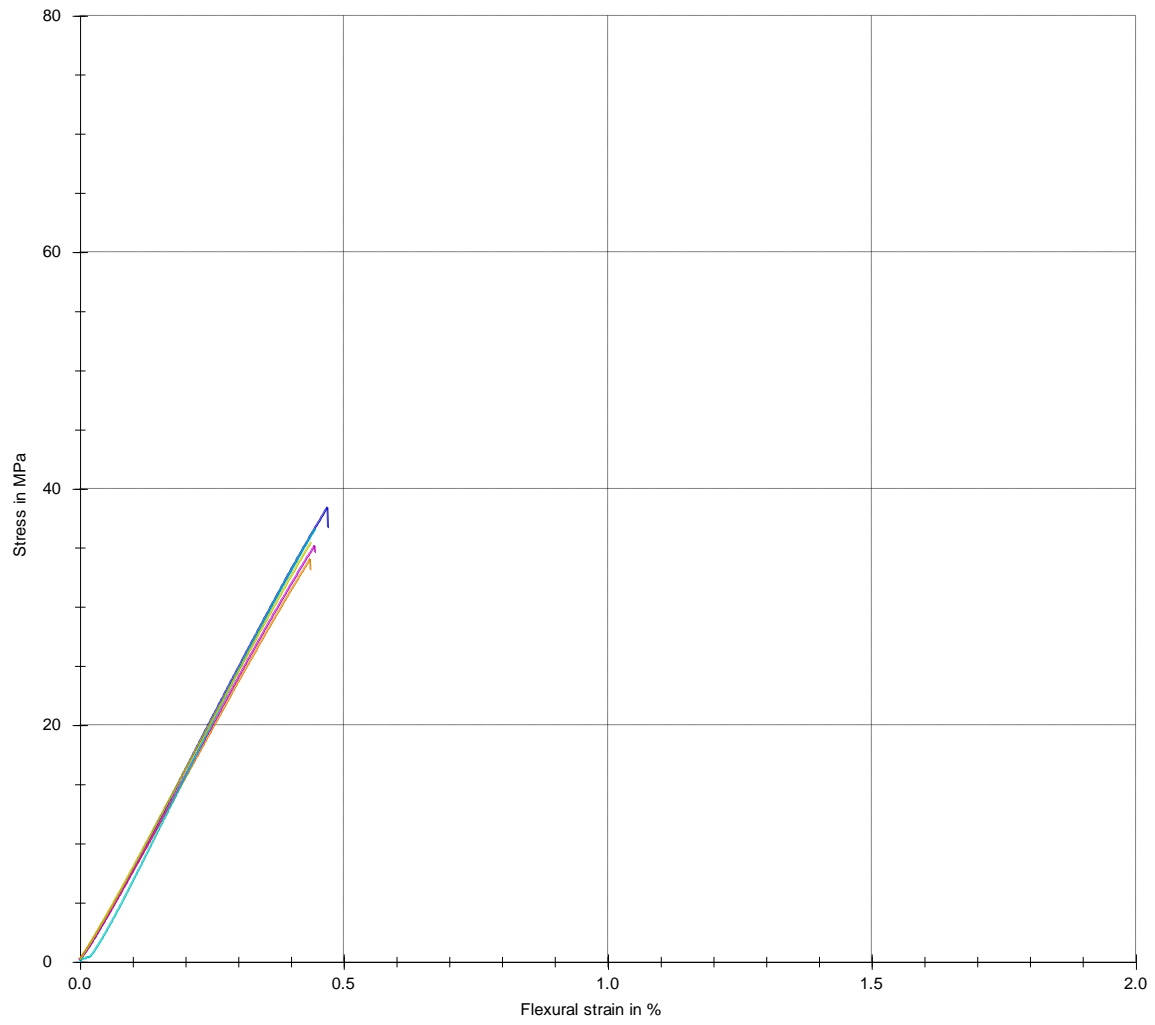
Obrázek 63: Výsledky ohybových zkoušek vzorku BK14 – M/A1-100/DK-20.



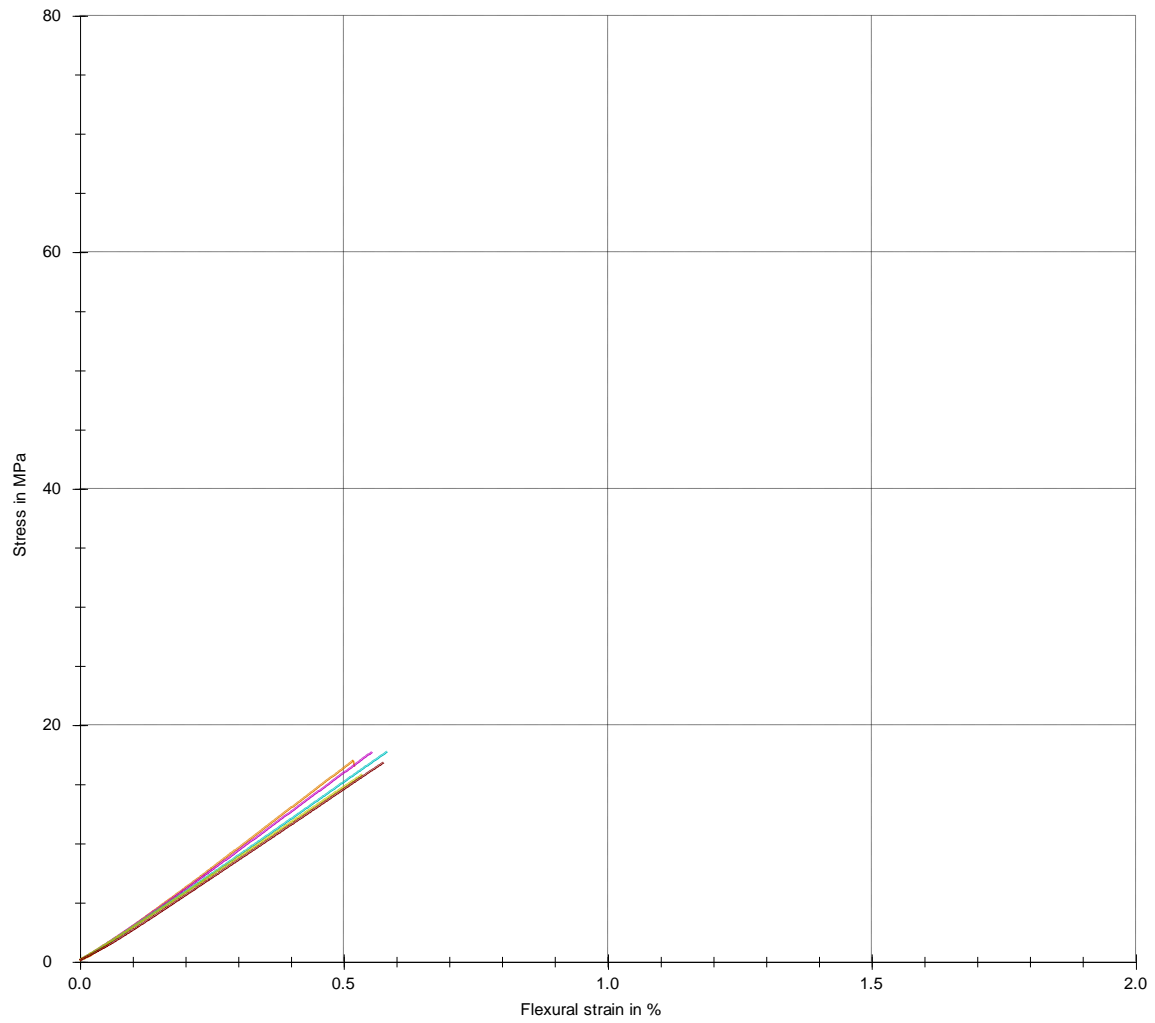
Obrázek 64: Výsledky ohybových zkoušek vzorku BK19 – M/A1-50/P-40/PN-20.



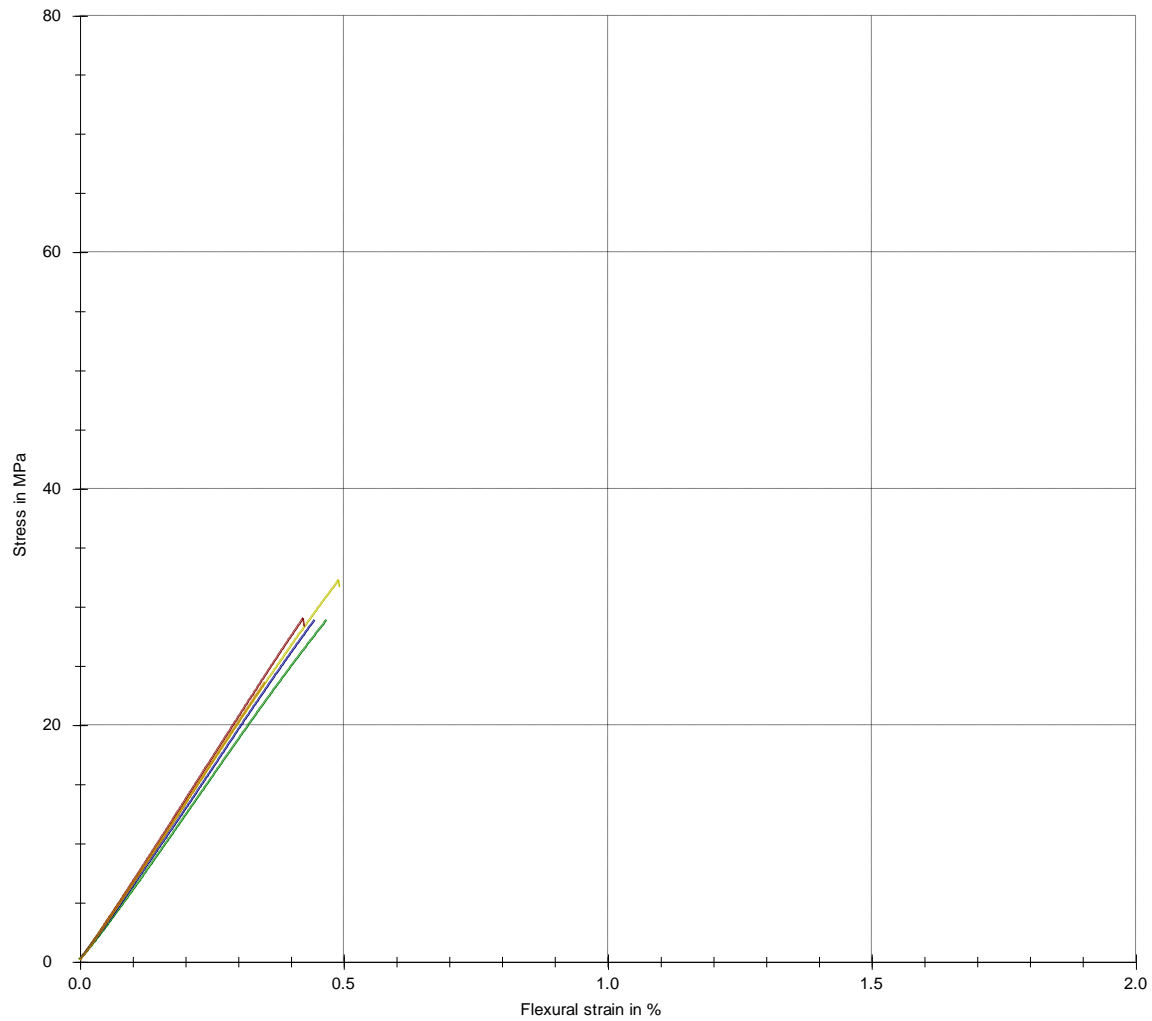
Obrázek 65: Výsledky ohybových zkoušek vzorku BK7 – M/A3-50.



Obrázek 66: Výsledky ohybových zkoušek vzorku BK10 – M/A3-50/P-20.



Obrázek 67: Výsledky ohybových zkoušek vzorku BK11 – M/A3-50/DK-20.



Obrázek 68: Výsledky ohybových zkoušek vzorku BK15 – M/A3-50/P-20/PN-20.

Tabulka 15: Hodnoty elastického modulu jednotlivých vzorků změřených pomocí DMA.

Vzorek	Elastický modul [MPa] při teplotě [°C]		
	40	70	95
M	2490   2840	960   1020	40   50
O	1400   1750	300   330	130   140
BK2	5340   5560	2680   2710	170   190
BK13	5390   6900	2750   2270	190   220
BK14	2450   3390	1560   1860	300   340
BK19	6200   6750	3150   3600	240   320
BK7	5020   5140	1900   1930	100   120
BK10	4790   5000	2140   2470	170   190
BK11	3010   3260	1420   1530	290   300
BK15	5890   5900	2800   2940	220   230