

Studium různých druhů plniv na hořlavost a viskozitu polyesterových pryskyřic

Tomáš Nelešovský

Bakalářská práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Tomáš NELEŠOVSKÝ**

Osobní číslo: **T08637**

Studijní program: **B 3909 Procesní inženýrství**

Studijní obor: **Technologická zařízení**

Téma práce: **Studium různých druhů plniv na hořlavost a viskozitu polyesterových pryskyřic**

Zásady pro vypracování:

1. Přehled způsobu stanovení hořlavosti.
2. Problematika hoření polymerů.
3. Přehled retardéru hoření.
4. Vliv jednotlivých retardérů hoření na viskozitu výsledného systému.
5. Stanovení hořlavosti vybraných systému s nejnižší viskozitou dle vybrané normy.
6. Vyhodnocení výsledků a závěr.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- [1] Jančář, J.: Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů, Brno, 2003.
- [2] Ptáček, L.: Nauka o materiálu II. CERM, s.r.o., Brno, 2002.
- [3] Kořínek, Z.: Kompozity. dostupné na: www.volny.cz/korinek.
- [4] Ehrenstein, G. W.: Polymerní kompozitní materiály. Scientia Praha, 2009
- [5] Bareš, R. A.: Kompozitní materiály. SNTL Praha, 1988.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Soňa Rusnáková, Ph.D.**
Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání bakalářské práce: **14. února 2011**

Termín odevzdání bakalářské práce: **3. června 2011**

Ve Zlíně dne 11. ledna 2011


doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan




doc. Ing. Miroslav Maňas, CSc.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: TOMÁŠ NELEŠOVSKÝ

Obor: PROCESNÍ INŽENÝRSTVÍ

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 19. 5. 2011


.....

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

(1) Vysoká škola nevolnělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Bakalářská práce se věnuje problematice v oblasti zpracovatelských technologií kompozitních materiálů a to vlivu množství retardéru hoření na viskozitu pryskyřice. Úvodní část se věnuje popisu pryskyřic používaných v kompozitních materiálech, zejména nenasycené polyesterové pryskyřice a jejich způsoby vytvrzování. V následující teoretické části se práce zabývá viskozitou, retardéry hoření a metodami stanovení hořlavosti. Viskozita je důležitá vlastnost mající vliv na zpracovatelské technologie a bakalářská práce se zabývá jejím definováním a způsoby měření.

Praktická část se věnuje porovnáním viskozity polyesterové pryskyřice AROPOL G 105 v závislosti od obsahu plnění dvěma retardéry hoření, ATH a EXOLIT AP 740. V případě Exolitu AP 740 se vykonala zkouška LKČ a v závislosti na jeho hodnotě se vyhodnotila možnost jeho vhodnosti použití v dopravním průmyslu v rámci příslušných národních norem. V závěru bakalářské práce jsou formulované výsledky a doporučení.

Klíčová slova: pryskyřice, plnivo, zkoušky hořlavosti, viskozita, LKČ

ABSTRACT

The bachelor thesis deals with the issue in the processing of composite materials and technologies that influence the amount of fire retardant to viscosity of resin. Introductory part describes the resins used in industrial materials, particularly unsaturated polyester resins and their method of curing. The following theoretical part deals with the viscosity, flame retardants and methods of determining flammability. Viscosity is an important characteristic affecting the processing technology and bachelor thesis deals with the definition and measurement methods.

The practical part is devoted to comparing the viscosity polyester resin AROPOL G 105 depending on the performance of two flame retardants, ATH and EXOLIT AP 740. In the case of Exolit AP 740 have passed LOI and depending on its value to assess the possibility of its suitability for use in the transport industry in the relevant national standards. In the concluding part formulated the results and recommendations.

Keywords: resin, filler, flammability test, viscosity, LOI

Chtěl bych ze všeho nejvíce poděkovat doc. Ing. Soně Rusnákové, Ph.D., která byla mou vedoucí práce, za obětavou práci při vyhledávání materiálů, pomoci při formulování myšlenek, závěrů a v neposlední řadě za její trpělivost. Mé další poděkování patří Ing. Vladimíru Rusnákovi z firmy FORM, s.r.o. za poskytnutí materiálů a prostor na přípravu zkušebních vzorků pro zkoušku hořlavosti a k měření viskozity a za finanční záštitu nad těmito zkouškami. Mé poděkování také patří rodičům za jejich podporu.

Motto:

“

Největší bohatství je vzdělání.

”

Robert Kiyosaki

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 MATRICE – POJIVO	13
1.1 ÚLOHA MATRICE	14
1.2 REAKTIVNÍ PRYSKYŘICE	16
1.3 NENASYCENÉ POLYESTEROVÉ PRYSKYŘICE (UP-R)	17
1.4 POROVNÁNÍ A POUŽITÍ REAKTIVNÍCH PRYSKYŘIC	20
1.4.1 Zvláštní vlastnosti nenasycených polyesterových pryskyřic	20
2 VISKOZITA	21
2.1 DOBA GELACE	23
2.2 MĚŘENÍ VISKOZITY	24
2.2.1 Kapilární metoda	24
2.2.2 Metoda padající kuličky	25
2.2.3 Rotační viskozimetry.....	26
3 HOŘENÍ	28
3.1 RETARDÉRY HOŘENÍ.....	28
3.2 METODY ZKOUŠENÍ HOŘLAVOSTI	32
3.2.1 Metoda kyslíkového čísla „LOI“ (ČSN ISO 4589-2) [5].....	32
3.2.2 Testovací metoda UL 94 (Metodika americké organizace Underwriters Laboratories) [5].....	33
II PRAKTICKÁ ČÁST	35
4 POUŽITÉ MATERIÁLY	36
4.1 PRYSKYŘICE AROPOL® G 105 E	36
4.1.1 Použití pryskyřice.....	36
4.2 RETARDÉR HOŘENÍ EXOLIT® AP 740 (POLYFOSFOREČNAN AMONNÝ)	37
4.2.1 Popis retardéru Exolit AP 740.....	37
4.2.2 Použití retardéru Exolit AP 740	38
4.3 RETARDÉR HOŘENÍ ATH (HYDROXID HLINITÝ).....	39
4.3.1 Obecný popis retardéru ATH	39
4.3.2 Popis retardéru ATH (Hydroxid hlinitý)	40
5 LIMITNÍ KYSLÍKOVÉ ČÍSLO (LOI) A VISKOZITA	42
5.1 LIMITNÍ KYSLÍKOVÉ ČÍSLO (LOI).....	42
5.1.1 Příprava vzorků	42
5.1.2 Výsledek zkoušky.....	42
5.2 VISKOZITA.....	44
5.2.1 Příprava vzorků	44
5.2.2 Výsledky zkoušky	45
ZÁVĚR	48

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	52
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	54
SEZNAM OBRÁZKŮ	56
SEZNAM TABULEK.....	58
SEZNAM GRAFŮ	59
SEZNAM PŘÍLOH.....	60

ÚVOD

Z historického hlediska se jeví polymerní materiály jako revoluční materiál. Ze začátku jejich výroby se nekladl velký důraz bezpečnost jejich použití. S odstupem času se různými zkouškami přišlo na to, že ne všechny polymerní materiály jsou k lidem a lidskému tělu bezpečné. Proto vědci hledali různé přísady a mnohdy i jiné materiály, aby těmto negativním vlivům zabránili. V současné době se polymerní materiály, a to hlavně kompozitní materiály na bázi různých pryskyřic a vyztužujících materiálů, používají v dopravním průmyslu. Jejich hlavní výhodou je jejich hmotnost, nižší náklady na výrobu a samotná výroba. Jenže u těchto kompozitních materiálů musí být zabezpečeno velké množství bezpečnostních kritérií. Mezi ně patří i hořlavost, která musí být téměř ve všech konstrukčních aplikacích minimální.

V průmyslu kolejových vozidel se klade velký důraz na zvyšování bezpečnosti provozu. Jedním z ovlivňujících faktorů jsou i požárně bezpečnostní charakteristiky materiálů, ze kterých jsou vyrobeny dílce, z nichž je dané vozidlo zkonstruováno. Na výrobce těchto dílců jsou tak kladeny stupňující se nároky, jež se promítají jednak do výběru vhodných vstupních surovin a jednak do používaných výrobních technologií. Zvýšené požadavky na materiálové vlastnosti, jako např. nehořlavost, samozhášivost, dýmivost, toxicita apod. se pochopitelně objevují i v závazných technických normách.

Hoření tuhých látek je poměrně komplikovaný a dosud ne plně objasněný proces a u polymerů je ještě komplikován jejich makromolekulární strukturou. Snížení hořlavosti pryskyřic se dosahuje jednak snížením obsahu organické fáze ve výsledném materiálu, což je v kompozitech dosaženo přidávkem výztuže a anorganických plniv a jednak aplikací organických a anorganických retardérů hoření. Tyto retardéry většinou zvyšují zápalnou teplotu materiálu a prodlužují dobu, po kterou musí plamen na materiál působit aby došlo k jeho vznícení.

Předložená bakalářská práce se bude zabírat studiem retardérů hoření na viskozitu polyesterových pryskyřic, které se používají ve velké míře hlavně jako matrice pro aplikační řešení různých krytů dopravních prostředků. Protože v současnosti v oblasti kompozitních materiálů je systém norem velmi roztržštěný, a každá země si ho nastaví podle svých požadavků, existuje množství norem, které se liší příslušnými hodnotami a tolerancemi veličin.

V experimentální části se proto zaměříme na měření viskozity a na stanovení kyslíkového čísla „LOI“ podle ČSN ISO 4589-2 a podle testovací metody UL 94.

V závěru bakalářské práce se pokusíme porovnat naměřené charakteristiky vybraných retardérů hoření a na základě experimentálních výsledků vybrat reprezentativní retardér, který bude splňovat jednak požadavky na hořlavost a zároveň nebude významným způsobem působit na viskozitu polyesterových pryskyřic.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 MATRICE – POJIVO

Kompozitní materiály

Definice: **Kompozitní materiál**, nebo zkráceně **kompozit** je obecně vzato materiál ze dvou, nebo více substancí s rozdílnými vlastnostmi, které dohromady dávají výslednému výrobku nové vlastnosti, které nemá sama o sobě žádná z jeho součástí.[8]

Základní složky kompozitních materiálů a jejich rozdělení [9, 10]:

Vlákno = výztuha

- přenáší především tahové namáhání
- určuje podélný směr
- \varnothing cca 5 – 15 μm
- tvoří 40 – 60 % objemu kompozitu

Vlákna mohou být:

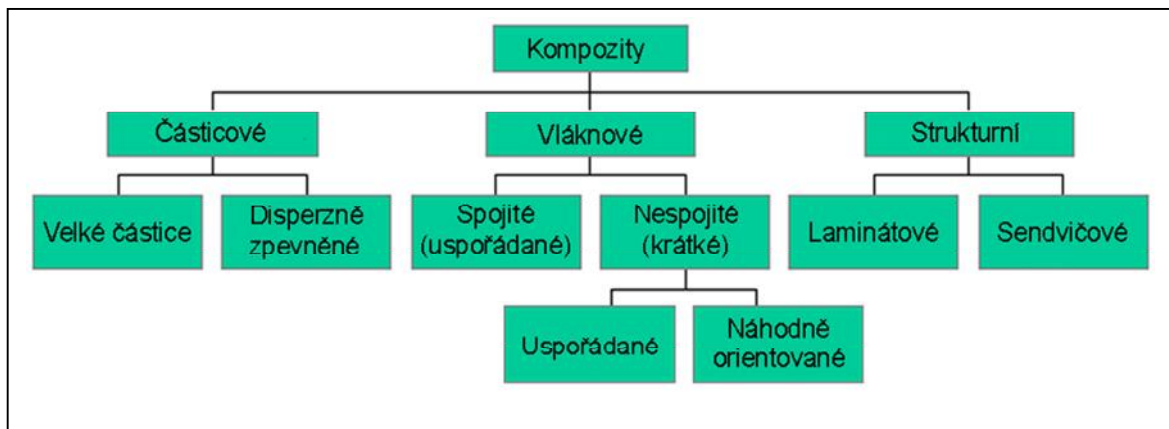
- skleněná
- uhlíková
- borová
- polymerní
- keramická (SiC , Al_2O_3 , Si_3N_4)
- přírodní (rostlinná, čedičová a asbestová)
- proteinová (vlákna pavouků)
- piezoelektrická

Matrice = pojivo

- přenáší především tlakové namáhání ve směru (směrech) kolmém na vlákna
- drží vlákna (popř. jednotlivé vrstvy) pohromadě
- rozkládá lokální namáhání do okolí

Matrice může být:

- polymerní
- kovová
- keramická
- skleněná, sklokeramická
- uhlíková



Obr. 1. Rozdělení kompozitních materiálů dle výztuže [7].

MMC – kovová matrice (**M**etal **M**atrix **C**omposites)

CCM – keramická matrice (**C**eramic **M**atrix **C**omposites)

PCM – polymerní matrice (**P**olymer **M**atrix **C**omposites) [11]

V experimentální části BP se věnujeme vlivu plniv – retardérů hoření na hořlavost a viskozitu polyesterových pryskyřic, jejichž teoretické základy jsou popsány v úvodní části BP. V další části teoretické části se zaměřuji na popis základních experimentálních technik určování viskozity, její definici, na význam a způsoby snižování hořlavosti.

1.1 Úloha matrice

Pod pojmem *matrice* se rozumí materiál, kterým je prosycen systém vláken a partikulárních komponent tak, že po zpracování vznikne tvarově stálý výrobek. Vzniklá surovina se označuje jako *kompozit*.

Úkolem matrice je zaručení geometrického tvaru, zavedení a přenos sil, ochrana vláken, tj.:

- a. přenos namáhání na vlákna,
- b. převedení namáhání z vlákna na vlákno
- c. zajištění geometrické polohy vláken a tvarové stálosti výrobku
- d. ochrana vlákna před vlivy okolí

Zásadním hlediskem pro kvalitu kompozitu je zajištění adheze na fázovém rozhraní matrice – vlákno. Pro dosažení lepší fyzikální a příp. i chemické vazby mezi vláknem a matricí se nanese na vlákno apretace vhodná pro určitý druh matrice. Matrice musí mít vhodnou viskozitu a povrchové napětí, aby vlákno smočila úplně a bez bublin.[1]

U polymerních kompozitů se matrice dělí na termosety (reaktoplasty) a termoplasty.

Původně se pro kompozity používaly pouze vyztužené nenasycené polyesterové (UP-R) nebo epoxidové (EP-R) pryskyřice. tyto reaktivní pryskyřice tvoří i dnes většinu kompozitních aplikací. Mají tu přednost, že jsou ve výchozím stavu nízkomolekulární a většinou při normální teplotě v tekutém stavu. i v případě, že jsou zpracovávány ve formě taveniny, je jejich viskozita nižší než viskozita taveniny termoplastů. Viskozita reaktivních licích pryskyřic se pohybuje při teplotě zpracování řádově ve stovkách mPa.s, zatímco u termoplastů dosahuje hodnot 10^3 až 10^5 mPa.s.

Proto se termosety snadněji zpracovávají, snadněji smáčejí a lépe prosycují vlákna. Energetické nároky na prosycování vláken jsou ve srovnání s termoplasty nižší, protože zpracování probíhá při podstatně nižších teplotách.

Zpracovatelské teploty termoplastů jsou mnohem vyšší a jsou omezeny teplotou rozkladu; jejich viskozita při zpracování je ve srovnání s termosety sto- až tisícinásobná.

Termosetické pryskyřice se vytvrzují přidávkem katalyzátoru a urychlovače, příp. dodáním energie (teplo, záření) – tak získá kompozit své konečné vlastnosti. Tyto trojrozměrné zesíťované materiály dosahují sice vysokých hodnot pevnosti a tuhosti (E-modulu), ale jsou často křehké a jejich tažnost se pohybuje v řádu procent. Zlepšení houževnatosti lze docílit přidávkem modifikačních přísad.

Výhodou termoplastů oproti termosetům je právě jejich houževnatost. Jen minimum termoplastových kompozitů dosahuje obdobných hodnot E-modulu, tepelné odolnosti a odolnosti proti chemickým vlivům jako termosety. Výhodou termoplastů je, že v průběhu jejich zpracování probíhá pouze roztavení a ztuhnutí matrice a nikoli chemický proces, který by ovlivnil jakost výrobku nebo narušoval životní prostředí. termoplast prosycuje vlákna v roztavené fázi, což je vzhledem k řádově vyšší viskozitě problematictější proces než u termosetických pryskyřic. proto jsou zapotřebí zařízení, která urychlují prosycování působením vnějších sil. Toto prosycování neprobíhá, na rozdíl od reaktivních pryskyřic zpracovávaných v kapalném stavu, přímo u výrobce, nýbrž v samostatném výrobním postupu – obdobně jako u prepregů.[1]

1.2 Reaktivní pryskyřice

Reaktivní pryskyřice tvoří skupinu termosetů nejčastěji používanou při výrobě kompozitů. Jsou to kapalné nebo tavitelné pryskyřice, které se buď samostatně, nebo za pomoci jiných složek – *tvrdidel*, tj. iniciátorů, katalyzátorů, urychlovačů, aldehydů (fenolů) apod. – vytvrzují polyadici nebo polymeraci bez odštěpení těkavých složek (ČSN 64 2001). Reaktivní pryskyřice nazýváme také *licí, laminární, impregnační* nebo *zalévací (elektro) pryskyřice*. [1]

Mezi nejdůležitější typy reaktivních pryskyřic patří:

- **Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP-R)** – jednou jejich složkou je nenasycená karboonová kyselina (většinou vícesytná) a nejméně jednou další složkou je alkohol (nejčastěji vícemocný). Pryskyřice je rozpuštěna v monomerním rozpouštědle (často styrenu), se kterým je kopolymerizovatelná.
- **Vinylesterové (VE-R) nebo fenykrylátové (PFA-R) pryskyřice** z fenylových nebo fenylenových derivátů – jako koncovou skupinu řetězce mají esterifikovanou kyselinu akrylovou. Pryskyřice je rozpuštěna v monomerním rozpouštědle (často ve styrenu), se kterým je kopolymerizovatelná.
- **Epoxidové pryskyřice (EP-R)** – obsahují dostatečné množství epoxidových skupin potřebných pro vytvrzení
- **Fenolické pryskyřice** – vyrábějí se kondenzací fenolů a vodných roztoků aldehydů.

- **Metykrylátové pryskyřice (MA-R)** – vyrábějí se z polymerizovatelné směsi polymerických a monomerních esterů kyseliny metakrylové.
- **Izokyanátové pryskyřice** – obsahují dostatečné množství izokyanátových skupin potřebných pro vytvrzení.[1]

1.3 Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP-R)

Tyto reaktivní pryskyřice jsou bezbarvé, až slabě nažloutlé roztoky v reaktivních rozpouštědlech, které je možno vytvrzovat za normální nebo zvýšené teploty, aniž by vznikaly těkavé vedlejší produkty. Při vytvrzování se uvolňuje reakční teplo a dochází k objemovému smrštění o 5 až 9 %. Vysokoviskozní pryskyřice se rozpouštějí ve styrenu, který současně působí při vytvrzování jako kopolymerační monomer. Vytvrzují se radikálovým mechanismem. Vzhledem k nízké viskozitě, dobrému smáčení vláken, vysoké (resp. pružně regulovatelné) rychlosti vytvrzování a přiměřeně nízké ceně jsou UP-R v mnoha případech nejčastěji používaným materiálem pro kompozitní aplikace.[1]

UP-R (ČSN EN ISO 3672-1,2) jsou známy již od roku 1936 a v kompozitech se uplatňují nejvíce. Přes 70 % výroby těchto pryskyřic je zpracováno ve formě kompozitů.

Existuje mnoho typů polyesterových pryskyřic s nejrůznějšími vlastnostmi, které se liší druhem základní molekuly. Nenasycené polyesterové pryskyřice se vyrábějí reakcí dikarboonových kyselin (např. orto-, izo- nebo tereftalové, fumarové, maleinové kyseliny) s glykoly (např. 1,2-propylenglykol, neopentylglykol). Kromě kyseliny maleinové, resp. jejího anhydridu, se používají nejčastěji (vzhledem k nízké ceně) anhydridy kyseliny ftalové. Použití kyseliny orto-ftalové zlepšuje zpracovatelské vlastnosti a zvyšuje chemickou odolnost, kyselina terahydroftalová zvyšuje houževnatost a tepelnou odolnost, kyseliny izoftalová a tereftalová jsou základem pro velmi kvalitní kompozity odolné proti hydrolyze. levnou surovinou je i dicyklopentadien (DCPD), který spolu s nenasycenými kyselinami a glykoly tvoří produkt používaný pro povrchy s nízkým prorážením struktury výztuže, který se např. používá při stavbě lodí.[1]

Důležitou úlohu ve stavbě makromolekuly hraje délka polyesterového řetězce, obsah dvojných vazeb a další detaily stavby molekuly, např. flexibilní prvky. Nenasycená polyesterová pryskyřice je tím reaktivnější, čím vyšší je obsah polymerizovatelných dvojných vazeb ve výchozích surovinách. Se stoupající reaktivitou se zvyšuje hustota sítě kopolymeru,

zvětšuje se množství uvolněného reakčního tepla a smrštění polymeru. Takové vysoce reaktivní pryskyřice mají vysokou teplotu skelného přechodu a dobrou tuhost. Vzhledem k vysokému počtu síťovacích míst potřebují vytvrzovat nebo dotvrzovat při vysoké teplotě, kdy je dosaženo dostatečně vysokého stupně volnosti molekuly. Kromě toho lze hustotu sítě řídit i stupněm vytvrzení.[1]

Lisovací hmoty z nenasycených polyesterových pryskyřic je nutno zcela vytvrdit, a zamezit tak možným změnám při jejich aplikaci (dodatečné smrštění, nasákavost, snížená chemická odolnost). Vytvrzování většiny těchto hmot je při pokojově teplotě silně zpomaleno působením vzdušného kyslíku, nezakryté plochy zůstávají lepivé.

Viskozita pryskyřice je z větší části závislá na obsahu styrenu, který se pohybuje v rozsahu 30 až 50 %. Aby byla pryskyřice snadněji zpracovatelná a lépe prosycovala vlákna, může zpracovatel snížit viskozitu směsi pryskyřice zvýšením obsahu styrenu v určitých hranicích (vyšší obsah styrenu však působí zkřehnutí).

Výběrem výchozích materiálů a pomocí různých přísad lze u nenasycených polyesterových pryskyřic měnit zpracovatelnost i vlastnosti vyrobených lisovacích hmot ve velkém rozsahu. Přísady se často používají jako objemové plnivo i jako zlevňující materiál. Zvyšují mj. viskozitu, a ovlivňují tak zatékavost a zpracovatelnost. Mezi důležitá plniva patří křída, kaolin a hydroxid hlinitý (ten v přídatku 1:1 snižuje především hořlavost). přísady snižují smrštění (zvýšená rozměrová stálost při zpracování) a součinitel tepelné délkové roztažnosti (zvýšená rozměrová stálost při používání).[1]

Tab. 1. Ovlivnění vlastností nenasycených polyesterových pryskyřic modifikací [1].

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

Tab. 2. Vlastnosti a použití různých nenasyčených polyesterových pryskyřic [1].

Vlastnosti	η (mPa.s)	HDT/Tg (°C)	σ_{Pt} (N.mm ⁻²)	E (N.mm ⁻²)	δ (%)	Použití
Základní složky						
Kyselina ortoftalová, standardní glykoly	540 až 610	63/93	70	4300	2,0	Nízko- až středně reaktivní, použitelná pro méně namáha- né konstrukční prvky; stavba lodí
	700 až 900	90/122	85	4400	2,4	Středně až vysoce reaktivní, sklon k vzniku trhlin; nádrže, potrubí, výlisky
	240 až 290	108/130	80	3470	4,2	Vysoce reaktivní, nízkovisko- zní, dobré prosycování při ruční laminaci a injektování, lze hodně plnit
Dicyklopentadien	450 až 1000	70/-	66	3500	3,0	Dobré zesíťování, nízké prora- žení výtuzže; především pro stavbu lodí
Kyselina tereftalová	540 až 610	125/-	60	3350	2,1	Vysoká tepelná odolnost; pro laminátové nádrže, potrubí (hlavně na uhlovodíky)
Kyselina maleinová, standardní glykoly	1150 až 1400	145/-	55	3400	1,7	Základní pryskyřice pro lisovací hmoty (SMC) s malým smrště- ním (třída A)
Kyselina izoftalová, standardní glykoly	3000 až 3600	130/150	60	3700	1,8	Vysokoviskozní pryskyřice pro lisovací hmoty (SMC/BMC), dobrá odolnost proti hydrolyze

Nenasycené polyesterové pryskyřice vykazují při zpracování vysoké objemové smrštění 6 až 9 %, k němuž dochází společným působením chemické reakce a tepelného ochlazení. Pod vlivem mnoha dvojných vazeb, které se vyskytují v molekule polyesteru, přichází pryskyřice do stavu gelu již v době, kdy ještě není mnoho vazeb spojeno, zatímco několik málo síťovacích míst výrazně snižuje pohyblivost řetězců. Již při poměrně nízkém stupni vytvrzení není pryskyřice schopna téci, a proto není zpracovatelná. Tím a skutečností, že smrštění po zgelovatění může být vyrovnáno dodatečným přítokem materiálu, vznikají často problémy s tvarovou stálostí – je to závažný problém, zejména při práci s uzavřenými formami.

Přídavkem plniv, vyztužujících vláken a speciálních aditiv lze smrštění snížit u standardních lisovacích hmot (SMC) na 0,15 až 0,3 %. Pro velmi kvalitní aplikace SMC se proto používají speciální pryskyřičné systémy se sníženým smrštěním, rozlišují se aditiva s nízkým délkovým smrštěním (low-shrink-LS) a nízkým objemovým smrštěním (low-profile-LP). Smrštění při zpracování se tím sníží na 0,06 až 0,04 % (LP). Částice termoplastu, jemně rozptýlené v pryskyřici, se v průběhu vytvrzování nesmršťují, ale vytvářejí působením tepla dutiny, které smrštění vyrovnávají.[1]

1.4 Porovnání a použití reaktivních pryskyřic

Epoxidy – epoxidy mají vynikající mechanické a elektrické vlastnosti a jsou běžně používány s kvalitními výztužemi např.: s uhlíkovými nebo skelnými vlákny, pokud je podíl výztuže velmi vysoký. Mají dobré elektroizolační vlastnosti v široké oblasti teplot, cenná je i jejich značná odolnost proti vodě, roztokům alkálií i kyselin a některým rozpouštědlům.

Methyl–methakryláty – modifikované methyl-methakrylátové pryskyřice mají vynikající vlastnosti a jsou nejčastěji používány v kombinaci s vysoce kvalitní výztuží jako jsou uhlíková vlákna. Tyto pryskyřice je možné naplnit retardéry hoření, čímž přináší vynikající řešení pro aplikace, kde je požadována ohnivzdornost výrobku.

Polyestery – nenasyčené polyestery jsou nejčastěji používanou maticí pro vyztužené plasty zvláště v kombinaci se skelnou výztuží. Polyesterové pryskyřice mají dobré mechanické, elektrické a chemické vlastnosti. Polyestery jsou dobré do slabě kyselého prostředí.

Vinylestery – vinylesterové pryskyřice kombinují nejlepší charakteristiky polyesterových a epoxidových pryskyřic. Vinylestery mají dobrou odolnost v kyselém i alkalickém prostředí, zvláště ve vysokých teplotách. Skelným vláknem vyztužené vinylesterové profily mají dobrou elektrickou a tepelnou izolaci. Na epoxidech založené vinylesterové pryskyřice mají dobrou chemickou odolnost ve zvýšených teplotách. Maximální doporučená provozní teplota je 90-150 °C. [12]

1.4.1 Zvláštní vlastnosti nenasyčených polyesterových pryskyřic

- levné, spolehlivé a mnohostranně použitelné licí pryskyřice,
- velká variabilita při zpracování, možnosti volby obsahu jednotlivých složek – styrenu a katalyzátoru/urychlovače,
- velké smrštění při zpracování (6 až 9 %), z velké části po zgelovatění,
- dobrá odolnost proti povětrnosti, částečně neodolávají alkalickému namáhání,
- velké nároky na životní prostředí působením styrenu.

Některé obchodní názvy:

v SRN – Palatal, Palapreg, Atlac, Synolite (DSM Composites), Norpol (Reichhold);

v ČR – Polylite (Reichhold), Viapal (Vianova), Netron (Ashland).[1]

2 VISKOZITA

Viskozita (také vazkost) je fyzikální veličina, udávající poměr mezi tečným napětím a změnou rychlosti v závislosti na vzdálenosti mezi sousedními vrstvami při proudění skutečné kapaliny.[3]

Viskozita je veličina charakterizující vnitřní tření a závisí především na přitažlivých silách mezi částicemi. Kapaliny s větší přitažlivou silou mají větší viskozitu, větší viskozita znamená větší brždění pohybu kapaliny nebo těles v kapalině.[3]

Pro ideální kapalinu má viskozita nulovou hodnotu. Kapaliny s nenulovou viskozitou se označují jako viskozní (vazké).

- Symbol dynamické viskozity: η

- Základní jednotka SI: newton sekunda na metr čtvereční, značka jednotky: N.s.m⁻², ekvivalentně též Pascal . sekunda, jednotka Pa.s

Vnitřní tření závislé na gradientu rychlosti vztahem

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy} \quad (1)$$

kde $\frac{dv}{dy}$ označuje gradient (růst) rychlosti ve směru kolmém na rychlost, τ je tečné napětí

a η se nazývá součinitel viskozity (vnitřního tření) nebo dynamická viskozita (vazkost).[3]

Převrácená hodnota dynamické viskozity se nazývá **tekutost**

$$\varphi = \frac{1}{\eta} \quad (2)$$

Podíl dynamické viskozity a hustoty kapaliny se označuje jako součinitel kinematické viskozity nebo kinematická viskozita (vazkost)

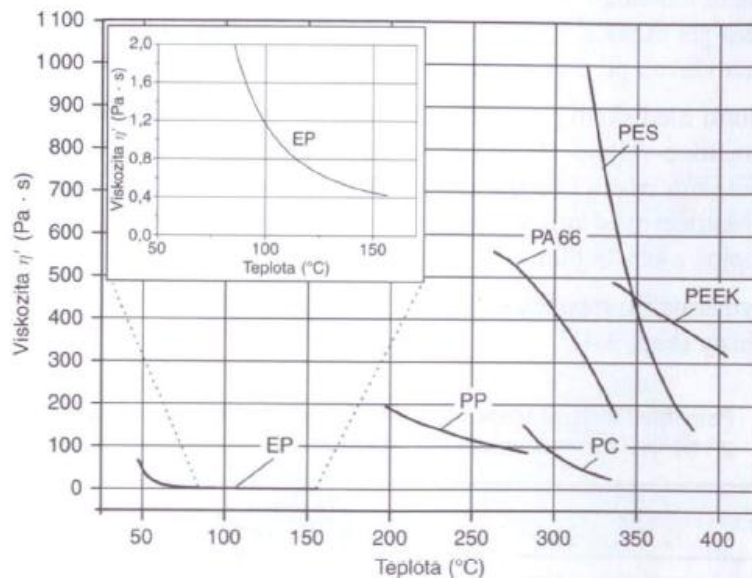
$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (3)$$

Uvedený vztah pro dynamickou viskozitu pochází od Newtona a platí pro velkou většinu kapalin (i plynů). Takové tekutiny se nazývají newtonské tekutiny. Dynamická viskozita u nich nezávisí na gradientu rychlosti. Existují však také anomální tekutiny, u nichž je viskozita na gradientu rychlosti závislá. Takové kapaliny se nazývají nenewtonské.[3]

Viskozita klesá s rostoucí teplotou a roste s rostoucím tlakem. Vliv tlaku je však obvykle zanedbatelný.[3]

Tab. 3. Porovnání viskozit termoplastových tavenin a kapalných reaktivních pryskyřic při typických zpracovatelských teplotách [1].

Matrice	Teplota zpracování	Viskozita při teplotě zpracování
Nevyztužená nenasyčená polyesterová pryskyřice (UP-R) vytvrzovaná za studena	10 až 40°C	stovky mPa · s
Nenasycená polyesterová pryskyřice (UP-R) vytvrzovaná za tepla (např. SMC pasta)	≈ 140°C	≈ 1000 mPa · s
Nevyztužená epoxidová pryskyřice (EP-R) vytvrzovaná za tepla	např. 130°C	stovky mPa · s
Polypropylen (PP)	200 až 270°C	10 ³ Pa · s
Polyéteréterketon (PEEK)	≈ 350 až 400°C	10 ³ až 10 ⁴ Pa · s



Obr. 2. Viskozity termosetů a termoplastů při prosycování vyztužujících vláken [1].

Tvorbou vazeb mezi molekulami pryskyřice, katalyzátoru a komonomeru se mění tekutá výchozí směs pozvolna na pevnou. Při izotermním vytvrzování stoupá viskozita exponenciálně. V případě, že se uvolněné teplo neodvádí, překročí účinek zahřátí zvýšení viskozity způsobené zesíťováním, viskozita proto nejprve poklesne, než následně rychle stoupne. Toho lze v praxi využít při technologii ručního kladení, kdy zpočátku mohou uniknout vzduchové bubliny vzniklé při míchání a může dojít k snadnějšímu prosycování a zesíťování plněných a vyztužených poživ. [1]

Měření izotermního průběhu viskozity, tzv. *izotermická charakteristika viskozity*, je u epoxidové pryskyřice (EP-R) popsáno v normě ASTM D 2471 ČSN EN ISO 2535. Při něm se měří v rotačním viskozimetru viskozita několika gramů pryskyřice izotermně při vhodné teplotě. Měří se časový úsek do dosažení mezní viskozity, předem dohodnutý mezi dodavatelem a spotřebitelem.[1]

Doporučené hodnoty:

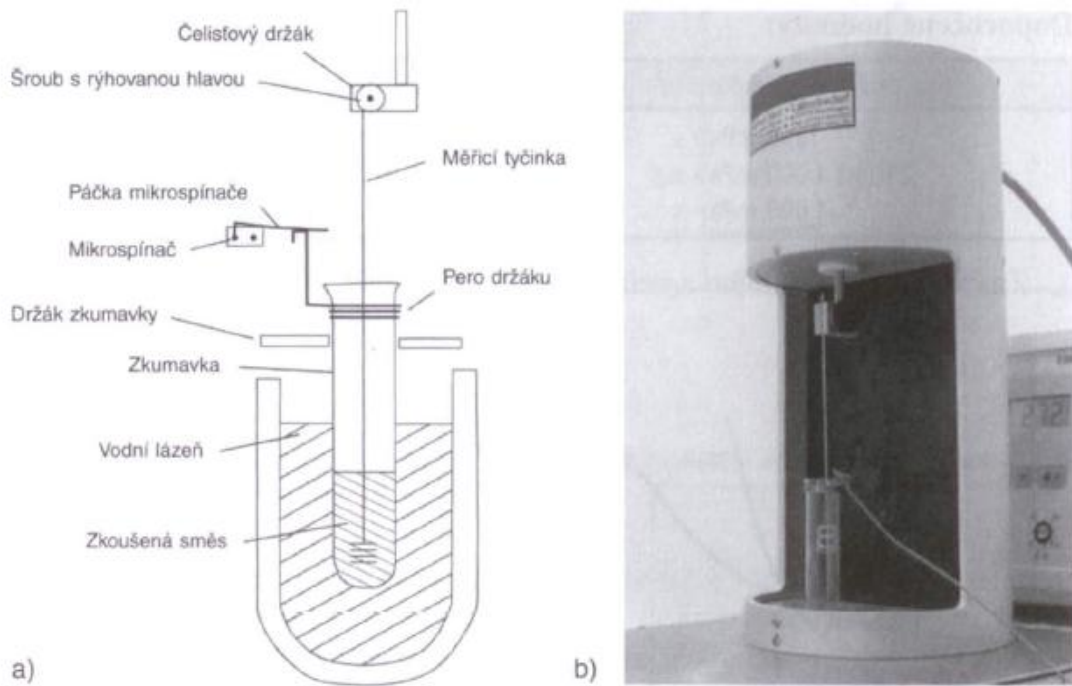
Tab. 4. Doporučené hodnoty viskozit [1].

Pro počáteční viskozitu	Mezní hranice viskozity
250 mPa · s	1500 mPa · s
250 až 1000 mPa · s	7500 mPa · s
1000 mPa · s	15000 mPa · s

2.1 Doba gelace

Doba gelace je čas potřebný k tomu, aby se zkumavka zdvihla spolu s pohybující se tyčinkou. Pro běžnou vstupní kontrolu se používají tzv. automatické geltimetry, pomocí nichž lze měření provádět opakovaně.[1]

Existuje mnoho dalších zkušebních metod pro určení doby gelace. V technických listech se často uvádí jak doba gelace, tak doba zpracovatelnosti. Určení doby zpracovatelnosti je většinou bližší praxi, protože se provádí na větším objemu pryskyřice (např. 300 ml) (ČSN EN ISO 9514 a ČSN EN 14022). Při této zkoušce se namíchaná směs ponechá stát bez temperování a v určitých časových úsecích se odebírají vzorky a měří některá vlastnost, např. viskozita.[1]



Obr. 3. Automatické měření doby gelace pomocí geltimetru

a) schéma měření; b) geltimetru [1].

2.2 Měření viskozity

2.2.1 Kapilární metoda

Měření viskozity je založeno na Poiseuillově rovnici pro průtok kapaliny kapilárou o poloměru r a délce l [4]:

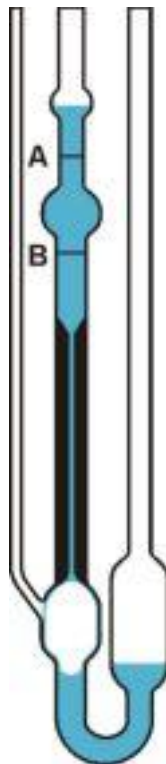
$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p \cdot \tau}{8V \cdot \ell} \quad (4)$$

kde Δp rozdíl tlaků, daný hydrostatickým tlakem kapaliny ve svislé kapiláře, který je úměrný hustotě kapaliny, V objem kapaliny, který proteče kapilárou za čas τ . Viskozita je tedy úměrná hustotě kapaliny a době průtoku. Obvykle se provádí měření relativní, při němž se na stejném viskozimetru porovnává viskozita měřené kapaliny η se známou viskozitou srovnávací kapaliny η_{ref} [4]:

$$\frac{\eta}{\eta_{ref}} = \frac{\tau}{\tau_{ref}} \cdot \frac{\rho}{\rho_{ref}} \quad (5)$$

kde τ , τ_{ref} jsou doby průtoku určitého objemu měřené a srovnávací kapaliny, vymezené dvěma ryskami A a B, ρ a ρ_{ref} hustoty měřené a srovnávací kapaliny. Obr. 3 ukazuje velmi často používaný Ubbelohdeův viskozimetr s visící hladinou.[4]

Kapilární viskozimetry jsou přesné (0,01 až 0,1 %), avšak nemohou být použity pro neneutonské kapaliny, neboť rychlostní gradient není konstantní – roste se vzdáleností od osy kapiláry.[4]



Obr. 4. Ubbelohdeův kapilární viskozimetr [4].

2.2.2 Metoda padající kuličky

Měření je založeno na Stokesově vztahu pro pád koule o poloměru r ve viskózním prostředí

$$\eta = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 \cdot g \cdot (\rho_k - \rho)}{u} \quad (6)$$

Častou variantou kuličkových viskozimetrů je viskozimetr Höpplerův (obr. 4). Kulička se valí skleněnou trubicí o přesném vnitřním průměru, skloněnou v úhlu 10° , naplněnou mě-

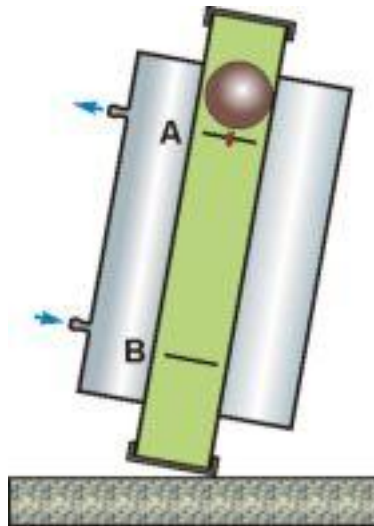
řenu kapalinou, obklopenou temperačním pláštěm. Měří se čas, potřebný k průchodu kuličky mezi horní ryskou A a spodní ryskou B. Obvykle se měří srovnávacím způsobem [4]:

$$\frac{\eta}{\eta_{ref}} = \frac{u_{ref}}{u} \cdot \frac{(\rho_k - \rho)}{(\rho_k - \rho_{ref})} = \frac{\tau}{\tau'} \cdot \frac{(\rho_k - \rho)}{(\rho_k - \rho_{ref})} \quad (7)$$

ρ_k je hustota kuličky, ρ a ρ_{ref} hustoty měřené a srovnávací kapaliny,

u a u_{ref} rychlosti pádu kuličky,

τ a τ_{ref} doby průchodu kuličky mezi dvěma ryskami A a B, je-li trubice naplněna měřenou a standardní kapalinou.[4]



Obr. 5. Höpplerův viskozimetr [4].

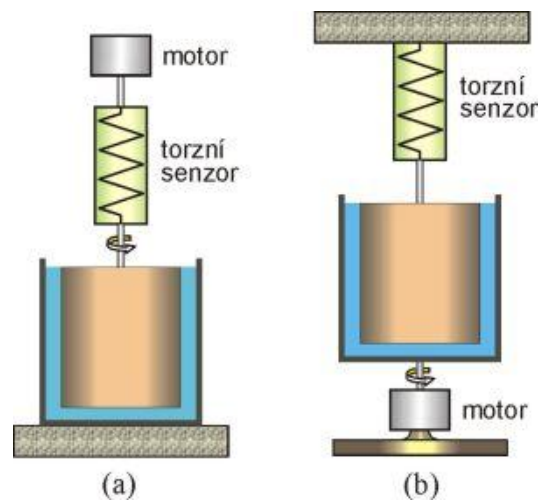
Viskozimetr může být použit jen pro průhledné newtonské kapaliny.

2.2.3 Rotační viskozimetry

jsou založeny na měření torzní síly, kterou působí rotující kapalina na element zavěšený na torzním vlákně. Rotační viskozimetr sestává buď ze dvou soustředných válců, mezi nimiž je úzká mezera, vyplněná měřenou kapalinou (obr. 5) nebo z kužele a desky (obr. 6).[4]

Jeden z elementů se otáčí konstantní úhlovou rychlostí, vnitřním třením kapaliny je otáčivý moment přenášen na druhý element, zavěšený na torzním vlákně. Po ustavení rovnováhy se měří úhel pootočení elementu od původní polohy φ , který je úměrný úhlové rychlosti ω a viskozitě kapaliny (K je konstanta přístroje) [4]:

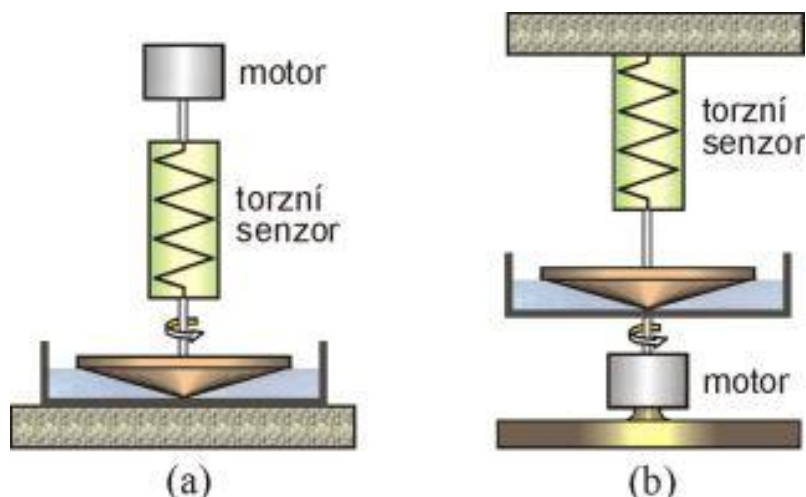
$$\varphi = K \cdot \eta \cdot \omega \quad (8)$$



Obr. 6. Schéma rotačního viskozimetru se dvěma soustřednými válci

(a) Systém Couett s otáčivým vnitřním válcem

(b) Systém Searle s otáčivým vnějším válcem [4].



Obr. 7. Schéma rotačního viskozimetru kužel-deska

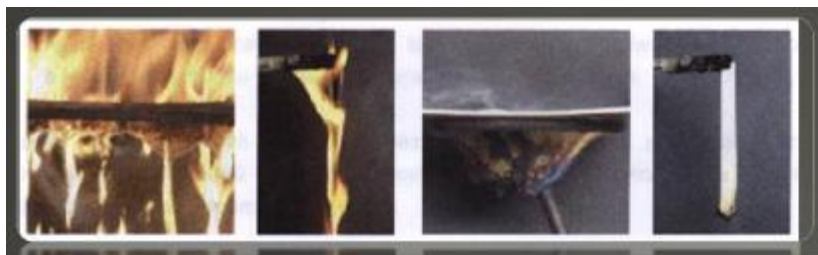
(a) Systém Couett s otáčivým kuželem

(b) Systém Searle s otáčivou deskou [4].

Rotační viskozimetry jsou vhodné i ke studiu neneutonských kapalin, neboť umožňují měřit úhel pootočení (úměrný napětí) v závislosti na rychlosti otáčení (úměrná rychlosti deformace).[4]

3 HOŘENÍ

Většina organických polymerů a pryskyřic má spalná tepla kolem 8-10 MJ/kg, což je činí relativně hořlavými. Hoření tuhých látek je poměrně komplikovaný a dosud ne plně objasněný proces a u polymerů je ještě komplikován jejich makromolekulární strukturou. K tomu, aby došlo k hoření je obvykle nutno, aby se u povrchu polymeru vytvořila požadovaná koncentrace nízkomolekulárních uhlovodíkových fragmentů termické degradace v plynné fázi. To vyžaduje, aby došlo v prvotním procesu vznícení k povrchové degradaci makromolekul. Tato degradace je u polymerů zjednodušena jejich malou tepelnou vodivostí, která vede k prudkému růstu teploty v blízkosti ohniska vznícení, aniž by docházelo k rovnoměrnějšímu rozvodu tepla do objemu tělesa. To vede k lokálnímu zplynění i při působení relativně malého zdroje. Z praxe je však známo, že za vhodných podmínek (vysoká teplota a tlak) nebo při vysokém poměru povrchu k objemu (velmi tenké desky) hoří ocel i minerály a horniny (sopka). Z tohoto pohledu není hořlavost organických pryskyřic ničím neočekávaným. To, co z hlediska požární bezpečnosti organické materiály mírně diskvalifikuje ve srovnání s anorganickými materiály jako ocelí, jinými kovy či betonem, je relativně nízká zápalná teplota, produkce hustého dýmu a možnost dlouhodobého doutnání.[2]



Obr. 8. Rozdíl mezi neplněným PP a Nanoblendem při působení plamene po dobu 120 sekund [5].

3.1 Retardéry hoření

Výzkum, který probíhá v oblasti snížení hořlavosti polymerů a polymerních kompozitů od počátku 80. let však výrazně inherentní nedostatky organických materiálů odstranil a vedl dokonce k tomu, že kompozity se speciálními fenolickými pryskyřicemi vykazují lepší po-

žární bezpečnost než klasické konstrukční kovy. Pochůzkové rošty vyrobené z těchto kompozitních profilů byly schváleny pro použití na vrtných plošinách jak v Mexickém zálivu tak v Severním moři, kde nahrazují ocelové [2].

Snížení hořlavosti organických pryskyřic se dosahuje jednak snížením obsahu organické fáze ve výsledném materiálu, což je v kompozitech dosaženo přidávkou výztuže a anorganických plniv a jednak aplikací organických a anorganických retardérů hoření. Tyto retardéry většinou zvyšují zápalnou teplotu materiálu a prodlužují doby, po kterou musí plamen na materiál působit aby došlo k jeho vznícení. V mnoha případech je účinnost těchto retardérů taková, že po oddálení plamene způsobí samovolné uhašení hoření. K těmto retardérům se navíc přidávají další látky, které podstatně snižují hustotu emitovaného kouře i jeho toxicitu. Zavedení retardérů hoření a jejich úspěšné testy vedly k podstatnému rozšíření aplikovatelnosti organických materiálů ve stavebnictví, automobilech a prostředcích hromadné dopravy. Typickou ukázkou je tunel pod kanálem LaManche, v němž kabelové lávky (3500 tun) vyrobené z tažených kompozitních profilů na bázi UP-R/sklo překonaly v požární bezpečnosti všechny požadavky dané normami a při nedávném požáru způsobeném výbuchem vagónu s hořlavinami se rovněž plně osvědčily a na rozdíl od pozinkovaných ocelových součástí nemusely být po požáru ani vyměněny.[2]

Běžné UP-R pryskyřice jsou hořlavé, a to v určitých oborech (podzemní stavby, chemický průmysl, občanské stavby, prostředky hromadné dopravy, atd.) brání jejich rozšíření. Naproti nehořlavosti u nich nelze nikdy dosáhnout. Lze však dosáhnout samozhášivosti, což znamená, že pryskyřice po oddálení působícího plamene nehoří. Tento stupeň požární bezpečnosti je pro většinu aplikací i ve stavebnictví dostatečný, protože materiál s takovou požární bezpečností umožňuje evakuaci stavby a včasný zásah požárníků (obvykle se počítá zásah do 10 minut od vzniku požáru). Cesty, kterými lze zmírnit hořlavost, jsou fyzikální příměs anorganických nebo organických retardérů hoření, chemická modifikace UP-R začleněním halogenované kyseliny nebo polyalkoholu přímo do řetězce UP-R nebo přidávkou vhodného monomeru s podobnými vlastnostmi.[2]

Jako anorganický retardér lze použít prášková plniva jako $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 nebo Sb_2O_3 , který je zvláště účinný v kombinaci s chlorovanými komponentami v řetězci UP-R. Hydroxid hlinitý $\text{Al}(\text{OH})_3$ je neoptimálnější jak z cenového hlediska tak z hlediska účinnosti. Sloučeniny antimonu (Sb_2O_3) jsou v některých zemích z ekologického hlediska zakázány. Vápenec, CaCO_3 má retardační účinky až při velmi vysokých koncentracích, které

vedou k pryskyřicím s velmi nízkou pevností a navíc negativně ovlivňují viskozitu UP-R. Hydroxid hořečnatý ($Mg(OH)_2$) má stejné účinky jako hydroxid hlinitý pouze s tím rozdílem, že má vyšší teplotu rozkladu než $Al(OH)_3$, což umožňuje použití je pokud zpracovatelské teploty převyšují 200 °C. Hydroxid hlinitý, jehož teplota rozkladu je 180-200 °C, by se při zpracování za vyšších teplot rozkládal a způsoboval by zpevnění pryskyřice a tím znehodnocení výrobku jak z hlediska jeho fyzikálních vlastností tak z hlediska požární bezpečnosti.[2]

Mezi organické retardéry se počítají chlorované a bromované organické fenoly. Tyto organické retardéry mají několik podstatných nevýhod ve srovnání s anorganickými práškovými retardéry. Jejich přidávkem do jisté míry změkčuje pryskyřice a tak znehodnocuje její mechanické vlastnosti. Navíc se mohou z materiálu „vypocovat“ s časem, takže jejich účinnost po letech klesá. Nejpodstatnějším nedostatkem je jejich krátkodobá účinnost v požáru, která je dána skutečností, že samy tyto retardéry jsou organickými sloučeninami. Jakmile se rozloží, dojde k urychlení hoření, jelikož zde chybí „ředící“ efekt vlastní anorganickým retardérům. V některých případech dochází termickým rozkladem těchto organických retardérů za vysokých teplot k jejich přeměně na silně toxické plynné zplodiny (fosgen). Patentován je také přídavek antimonovaných organických sloučenin (trifenylstibin).[2]

Halogenace komponent, ze kterých se UP-R vyrábí (dikyselina či diol), byla již zmíněna. Snad jen lze říci, že bromace je účinnější než chlorace. Bromované UP-R jsou však dražší a také méně odolné proti UV záření. Poslední metodou, jak snížit hořlavost, je zavedením dalšího monomeru obsahujícího v molekule fosfor, halogen či antimon. Tak např. dichlorstyren nesníží výrazně výsledné mechanické vlastnosti při podstatném zvýšení odolnosti proti vznícení hotového UP-R. Jako samozhášivé monomery byly také navrženy difenylstibinakrylát apod.[2]

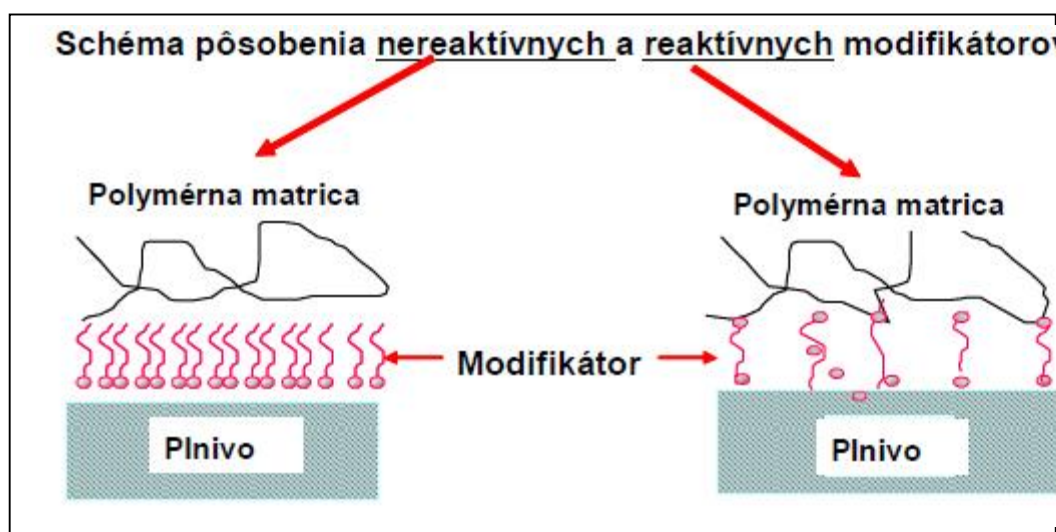
Pro výrobu kompozitů se sníženou hořlavostí se jako matrice používá středně nebo vysoce plněné polyesterové a epoxidové pryskyřice. Pro zpracování technologií RTM, pultruzí a dalších podobných technologií, je velmi důležité dosažení nízké viskozity systému. V současné době se používají především systémy plněné hydroxidem hlinitým, který zajišťuje dosažení požadované nehořlavosti, ale pro dosažení potřebných parametrů je výsledná viskozita příliš vysoká pro použití zmíněných technologií. Dále se používají systémy na bázi halogenových fosfátů a chlorovaných organických sloučenin – ovšem s nežádoucími

toxickými vlastnostmi a s vysokou ekologickou zátěží např. tetra-bromftalát-di-2-ethylhexyl ester, Tris(2 chloroethyl) fosfát a řada dalších.[6]

Všeobecně můžeme retardéry hoření rozdělit na **aditivní** a **reaktivní** typy.

Nejrozšířenější – aditivní typ retardéru hoření se do polymerní matrice zavádí fyzikálním způsobem. Je to neekonomičtější a rychlá cesta na zabezpečení retardace hoření pro komerční produkty. Zájem o jejich použití klesá z důvodu slabé kompatibility, propustnosti a poklesu mechanických vlastností polymerního materiálu. Aplikace reaktivních retardérů hoření spočívá v modifikaci polymerů prostřednictvím kopolymerizace s jednotkami retardérů hoření. Jednotky retardéru hoření se zakomponují přímo do hlavního řetězce polymeru, anebo formou bočních skupin navázaných na řetězec polymeru prostřednictvím kovalentních vazeb, přičemž se zachovávají původní fyzikální a mechanické vlastnosti materiálů.[6]

Hlavní složkou retardéru hoření může být červený fosfor, fosfátové estery, fosfonáty, fosfináty na bázi různých organických substituentů anebo antimon jako synergické agens v podobě oxidu antimonitého-ATO. Retardace hoření polymerních materiálů se značně zlepšuje též přidáním malého množství sloučenin křemíku. Mezi uznávané retardéry hoření patří boritany jako boritan zinečnatý nebo tetrahydrát pentaboritanu amonného a kyselina boritá. Odolnost polymeru vůči hoření lze zvýšit i přidáním anorganických hydroxidů, hlavně hydroxidu hlinitého anebo hořečnatého.[6]



Obr. 9. Reaktivní a nereaktivní modifikátory [7].

Dále můžeme rozdělit retardéry hoření podle skupenství na **pevné** a **kapalné**. Kapalné retardéry hoření jsou podstatně výhodnější z hlediska reologie systému. Kapalné retardéry hoření jsou resp. byly ve velké míře používány zejména sloučeniny na bázi halogenů (bromu, chloru). Velkou nevýhodou je jejich vysoká toxicita způsobená uvolňováním halogenvodíku po dobu hoření. Z tohoto důvodu výzkum směřuje k vývoji bezhalogenových retardérů hoření. K požadavkům na zvýšení bezpečnosti uživatelů se připojuje i požadavek na šetrnost vůči životnímu prostředí.[6]

Vývoj v současné době je zaměřen především na kapalné sloučeniny na bázi fosforu. Velkou nevýhodou je nyní dostupnost vhodných sloučenin na bázi fosforu, které by se vhodným způsobem zabudovaly do polymerní sítě. Další nevýhodou je cena těchto látek. V poslední době se objevuje několik nadějných derivátů fosforu, především dovážených z východu, které jsou vhodné pro modifikace především polyesterových pryskyřic.[6]

3.2 Metody zkoušení hořlavosti

3.2.1 Metoda kyslíkového čísla „LOI“ (ČSN ISO 4589-2) [5]

Kyslíkové číslo:

je minimální koncentrace kyslíku v proudu směsi s dusíkem (v objemových %), kdy bude podporováno hoření polymeru ve vertikální poloze po dobu 3 minut.

(např. pro PTFE je LOI > 90%)

Zkušební tělesa:

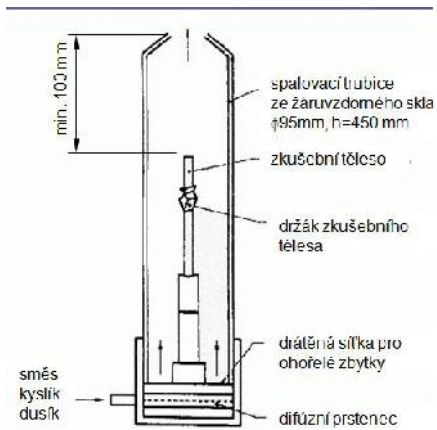
$(80 \div 150) \times (6,5 \div 10) \times (3 \div 10,5)$

Podmínky zkoušení:

- a. 23 °C
- b. počáteční koncentrace O₂ 18 % až 25 %
- c. konstantní rychlost plynné směsi 40mm/s
- d. zapálení po docílení $v = 40\text{mm/s}$

Stanovení:

- doby hoření a porovnání s limitním kritériem 180s (následná úprava koncentrace O₂ ve směsi)
- kyslíkového čísla „LOI“ $LOI = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \cdot 100\%$
kde [O₂], [N₂] – molární koncentrace v objemových procentech



Obr. 10. Ukázka zkoušky metodou kyslíkového čísla „LOI“ [5].

3.2.2 Testovací metoda UL 94 (Metodika americké organizace Underwriters Laboratories) [5]

UL 94 V vertikální uspořádání zkoušky

UL 94 HB horizontální uspořádání zkoušky



Obr. 11. Ukázka uspořádání testovací metody UL 94 [5].

Zkušební sada: 5 vzorků o rozměrech 13x130mm

Vzorek je při zkoušce umístěn vertikálně s jedním koncem upnutým v držáku. Pod vzorkem je rozprostřena vrstva jemného hedvábného papíru nebo bavlněné tkaniny. Plamen hořáku kahanu se nastaví mimo vzorek tak, aby **výška modrého plamene byla 20mm**. Hořák se umístí na 10 sekund do středu vzorku pod jeho spodní hranu, poté se oddálí do vzdálenosti alespoň 150mm a **měří se doba hoření od okamžiku oddálení hořáku do uhasnutí vzorku**. Když vzorek přestane hořet, plamen se znovu přiloží na 10 sekund pod vzorek a test se opakuje. Časy hoření zkušební vzorku po prvním i druhém přiblížení plamene se sečtou a provede se vyhodnocení.[5]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 POUŽITÉ MATERIÁLY

4.1 Pryskyřice AROPOL® G 105 E

AROPOL G 105 E je netixotropní pryskyřice s obsahem urychlovače, na základě orto-ftalové kyseliny s nízkou viskozitou. [Příloha P I]

4.1.1 Použití pryskyřice

AROPOL G 105 E se doporučuje především pro metodu vstřikování a lisování do formy za studena. Při výrobě laminátů silnějších než 7 mm se doporučuje použít 1,3 % Trigonox 75. Doba želatínace zůstane stejná jako při použití 1 % MEK-peroxidu, ale minimální teplota je nižší. Velmi rychlého vytvrzení lze dosáhnout nahrazením MEK-peroxidu z poloviny, nebo úplně AAP (acetyl aceton peroxidem) např. Trigonox 44B. [Příloha P I]

Tab. 5. Vlastnosti nevytvrzené pryskyřice AROPOL G 105 E [Příloha P I].

Vlastnosti při 23°C	Hodnota	Jednotka	Metoda
Viskozita, Brookfield RV2, 10 rpm	180	mPa.s	ISO 2555
Viskozita, kužel a deska	180	mPa.s	ISO 2884
Obsah styrenu	41	%	SFS 4864
Hustota	1,1	kg/dm ³	ISO 2811
Doba želatínace, 1% MEKP-50	13	min	D006
Vytvrzovací teplota, 1% MEKP-50	120	°C	D006

Tab. 6. Vlastnosti vytvrzené pryskyřice AROPOL G 105 E [Příloha P I].

Vlastnosti	Hodnota	Jednotka	Metoda
Pevnost v tahu	55	MPa	ISO 527
Modul pružnosti v tahu	3600	MPa	ISO 527
Protážení při přetržení	2,0	%	ISO 527
Pevnost v ohybu	90	MPa	ISO 178
Modul pružnosti v ohybu	4100	MPa	ISO 178
Tvarová stálost za tepla (HDT)	66	°C	ISO 75/2 (A)
Tvrdość	45	Barcol	ASTM D2583
Nasákavost, 24 hodin	19	mg/vzorek*	ISO 62-80
Nasákavost, 28 dní	90	mg/vzorek*	ISO 62-80
*Zkušební vzorek 50x50x4 mm			

4.2 Retardér hoření EXOLIT[®] AP 740 (Polyfosforečnan amonný)

Tab. 7. Technická data retardéru EXOLIT AP 740 [13].

Technická data		
Fosfor	%	18,0 - 20,0
Dusík	%	21,0 - 23,0
Rozpustnost ve vodě (při 20°C v 10% suspenzi)	%	< 3
Průměrná velikost částic	μm	cca. 16
Částice > 100 μm	%	max. 2
Hustota při 25°C	g/cm ³	cca. 1,8
Objemová hustota	g/cm ³	cca. 0,6
Teplota rozkladu (počáteční vylučování amoniaku)	°C	> 200

4.2.1 Popis retardéru Exolit AP 740

Exolit AP 740 je bílý sypký prášek. Je to bezhalogenový retardér hoření na základě polyfosforečnanu amonného který rozvíjí svou účinnost prostřednictvím součinnosti fosforu/dusíku. Exolit AP 740 se liší ve svém účinku s retardéry hoření obsahující chlor nebo brom tím, že dosáhne svého účinku prostřednictvím zduření. Retardovaný materiál pění při vystavení účinku plamene. Vrstva uhlíkové pěny vytvoří ochranu polymeru prostřednictvím tepelně-izolačního účinku a snižuje další přístup kyslíku. [13]



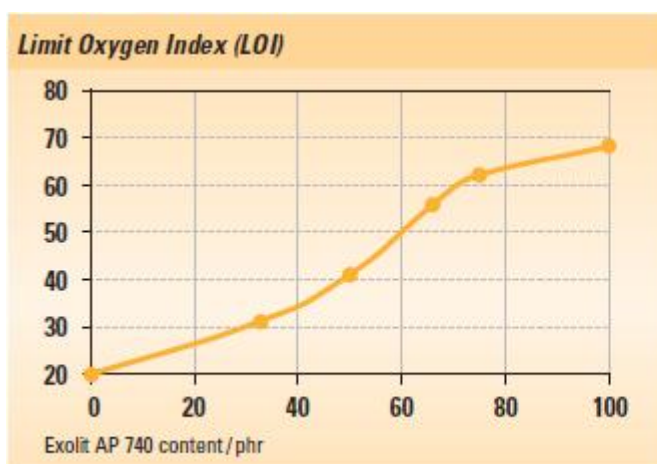
Obr. 12. Ukázka retardérů od firmy Clariant [16]

4.2.2 Použití retardéru Exolit AP 740

Exolit AP 740 může být použit v celé řadě termosetických pryskyřic, především nenasyce-
ných polyesterových pryskyřicích, akrylových pryskyřicích, epoxidových nebo fenolických
pryskyřicích. Je vhodný pro nátěry a vyztužené materiály. Kromě primárního účinku proti
požáru, jako je šíření plamene a zbytková délka je zde i sekundární účinek, jako je dými-
vost a informace o toxicitě kouře, které jsou důležité. [13]

Použitím Exolitu AP 740 je dosaženo nízké dýmivosti. Přidáním Exolitu AP 740 do poly-
esterových gel coatů je dosaženo norem DIN 4102 B1 nebo DIN 5510 S4 SR2 ST2.
V kompozitech může být Exolit AP 740 použit sám nebo v kombinaci s hydroxidem hlini-
tým. [13]

Exolit AP 740 je velmi účinný v rozpustných polyesterových pryskyřicích na bázi metakry-
lát-styren. V styrenových polyesterových pryskyřicích může být Exolit AP 740 kombino-
ván s hydroxidem hlinitým ke snížení celkového plnění nutného ke splnění různých norem
hořlavosti. V těchto systémech je Exolit AP 740 přidáván v 15 – 25 % a hydroxid hlinitý
v 50 – 150 %.[13]



Obr. 13. Limitní kyslíkové číslo (LOI) polyesterové pryskyřice (Palatal 340 S) s různým
procentuálním plněním Exolitem AP 740 [13].

Tab. 8. Splnění dané normy při uvedeném procentuálním plnění [13].

Klasifikace	
UL 94 V-0 (1,6 mm)	> 30 % Exolit AP 740
DIN 5510 S4 SR2 ST2	> 30 % Exolit AP 740
NF 92-501 třída M1	> 50 % Exolit AP 740
DIN 4102 třída B1	> 75 % Exolit AP 740
ABD 0031 Airbus industries požadavky pro interiérové části	prošel s 50 % Exolit AP 740

4.3 Retardér hoření ATH (Hydroxid hlinitý)

4.3.1 Obecný popis retardéru ATH

Hydroxid hlinitý, také známý jako trihydrát hliníku (ATH), nebo jednoduše hydrát, je přesněji chemicky určen jako hydroxid hlinitý, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Je to neabrazivní prášek s Mohsovou tvrdostí 2,5 až 3,5 a specifické hustotě $2,42 \text{ g/cm}^3$. Hydroxid hlinitý je nejvíce používaný retardér hoření na světě. Po zahřátí na 200°C se hydroxid hlinitý rozloží na 66% oxidu hlinitého a 34% vody. Nejenže se rozpadá a uvolňuje vodní páru, ale také pohlcuje velké množství tepla, čímž ochlazuje materiál, a zbytkový oxid hlinitý vytváří ochrannou vrstvu. Tato látka působí hned třemi způsoby najednou. Tento nezvratný proces je ta část, která dělá z ATH účinný retardér hoření. Hydroxid hlinitý se používá jako adsorbent, emulgátor, iontoměnič, žíravina, filtrační médium. Je také používán k výrobě papíru, keramiky, tiskařské barvy, detergentů pro hydroizolaci textilií, zubní pasty a antiperspirantů. [14]

Tab. 9. Fyzikální a chemické vlastnosti retardéru ATH (Hydroxid hlinitý) [14].

Fyzikální a chemické vlastnosti	
Fyzikální stav	Bílý prášek bez zápachu
Bod tání	300°C
Bod varu	
Hustota	2,42 g/cm ³
Rozpustnost ve vodě	nerozpustný
pH	slabé základní
Hustota par	
Samovznícení	
NFPA hodnocení	Zdraví: 1; Hořlavost: 0; Reaktivita: 0
Index lomu	
Vzplanutí	Není považován za požárně nebezpečný
Stabilita	Stabilní za normálních podmínek

Tab. 10. Prodejní specifikace retardéru ATH (Hydroxid hlinitý) [14].

Prodejní specifikace	
Vzhled	bílý prášek
Al(OH) ₃	min 99,5%
Al ₂ O ₃	min 64%
SiO ₂	max 0,015%
Fe ₂ O ₃	max 0,02%
Vlhkost	8,0% - 10,0%
Ztráta vypálením	34,0% až 35,0%
Bělost	min 85%
Zrnitost	>150 μm (max 3,0%)
	>75 μm (max 45,0%)
	>45 μm (max 40,0%)
	<26 μm (max 8,0%)

4.3.2 Popis retardéru ATH (Hydroxid hlinitý)

Jde o produkt při výrobě hliníku. Mezi hlavní produkty patří kamenec (sulfát hliníku), polychlorid draselný (PAC), sodík hliníku, zeolity, fluorid hlinitý. Surovina na výrobu skla, glazury a frit. Surovina při výrobě katalyzátorů. Zpomaluje hoření a potlačuje dýmivost v plastových výrobcích jako: kabely, pryžové výrobky a koberce. Surovina pro hnojiva a

výrobu sádrokartonových desek. Základní složka papíru, rozpouštědel a vodou ředitelných barev, UV vytvrditelných nátěrových hmot, inkoustů a lepidel. [14]



Obr. 14. Ukázka retardéru hoření ATH [19].

5 LIMITNÍ KYSLÍKOVÉ ČÍSLO (LOI) A VISKOZITA

5.1 Limitní kyslíkové číslo (LOI)

5.1.1 Příprava vzorků

Dle normy ČSN 4589-2 pro stanovení kyslíkového čísla byla vyrobena zkušební tělíska o rozměrech 150x10x5, vždy v počtu 12 ks pro každou koncentraci plniva. K výrobě vzorků jsem používal silikonovou formu z důvodu snadného odformování zkušebních tělísek. Při výrobě byla použita pryskyřice AROPOL G 105 E a retardér hoření EXOLIT AP 740. Ve vzorcích nebyla použita výztuž. Jako iniciátor vytvrzovací reakce byl použit BUTANOX M50 vždy v 2% koncentraci. Po vytvrzení byly vzorky odeslány k vykonání zkoušky do firmy SYNPO, a.s. v Pardubicích.

Použité koncentrace plniva:

pryskyřice bez plniva + 2% iniciátoru

pryskyřice + 10% plniva + 2% iniciátoru

pryskyřice + 20% plniva + 2% iniciátoru

pryskyřice + 30% plniva + 2% iniciátoru

pryskyřice + 40% plniva + 2% iniciátoru

pryskyřice + 50% plniva + 2% iniciátoru

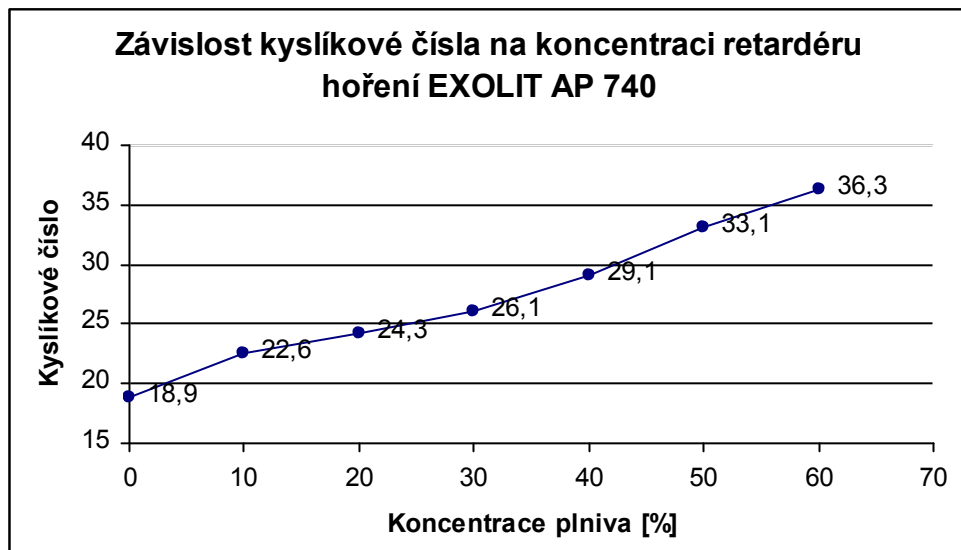
pryskyřice + 60% plniva + 2% iniciátoru

5.1.2 Výsledek zkoušky

Tab. 11. Výsledky zkoušky na stanovení limitního kyslíkového čísla (LOI)

Kyslíkové číslo	
1) Pryskyřice bez plniva	18,9
2) Pryskyřice + 10 % plniva Exolit AP 740	22,6
3) Pryskyřice + 20 % plniva Exolit AP 740	24,3
4) Pryskyřice + 30 % plniva Exolit AP 740	26,1
5) Pryskyřice + 40 % plniva Exolit AP 740	29,1
6) Pryskyřice + 50 % plniva Exolit AP 740	33,1
7) Pryskyřice + 60 % plniva Exolit AP 740	36,3

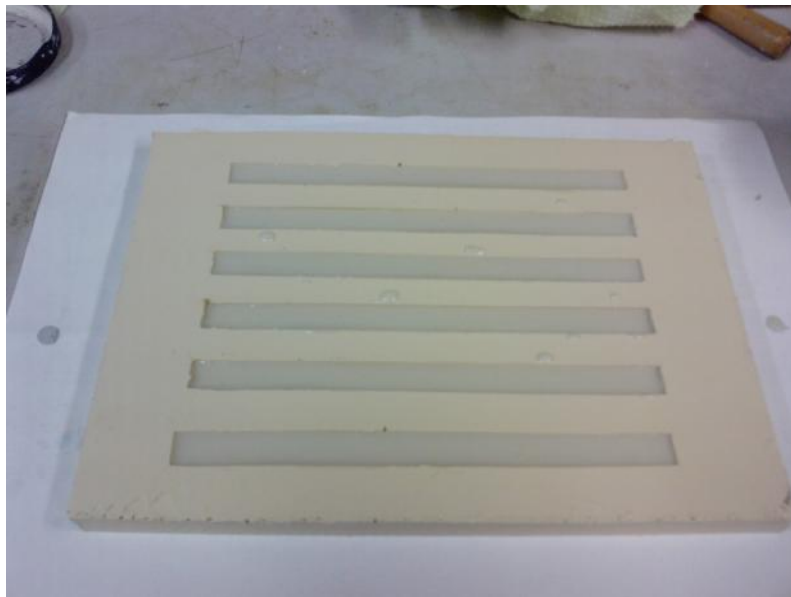
Graf 1. Závislost kyslíkového čísla na koncentraci retardéru hoření EXOLIT AP 740



Z grafu jde jednoznačně vyčíst vliv výše koncentrace retardéru hoření EXOLIT AP 740 jako plniva na velikost limitního kyslíkového čísla. Z norem vyplívá, že čím je kyslíkové číslo větší, tím je dosaženo lepší ochrany proti hoření. Ale z dalšího hlediska nám větší koncentrace plniva ovlivňuje viskozitu. V závěru práce se snažíme najít optimální viskozitu s ohledem na kyslíkové číslo, aby bylo dosaženo konkrétních norem.



Obr. 15. Přístroj ke stanovení limitního kyslíkového čísla [15].



Obr. 16. Zkušební tělíska vytvrzující v silikonové formě



Obr. 17. Zkušební tělíska nachystaná k expedici

5.2 Viskozita

5.2.1 Příprava vzorků

K měření viskozity byly připraveny vzorky vždy po 210 ml a to u každé koncentrace retardéru hoření. Byla použita pryskyřice AROPOL G 105 E, retardér hoření EXOLIT AP 740 a

retardér hoření ATH (hydroxid hlinitý). Měření viskozit bylo provedeno ve firmách D PLAST a.s. se sídlem ve Zlíně a Koral s.r.o. se sídlem v Tišnově. Měření proběhlo na přístroji Brookfield DV-III Ultra, jehož parametry a technické listy jsou k nahlédnutí v těchto firmách.



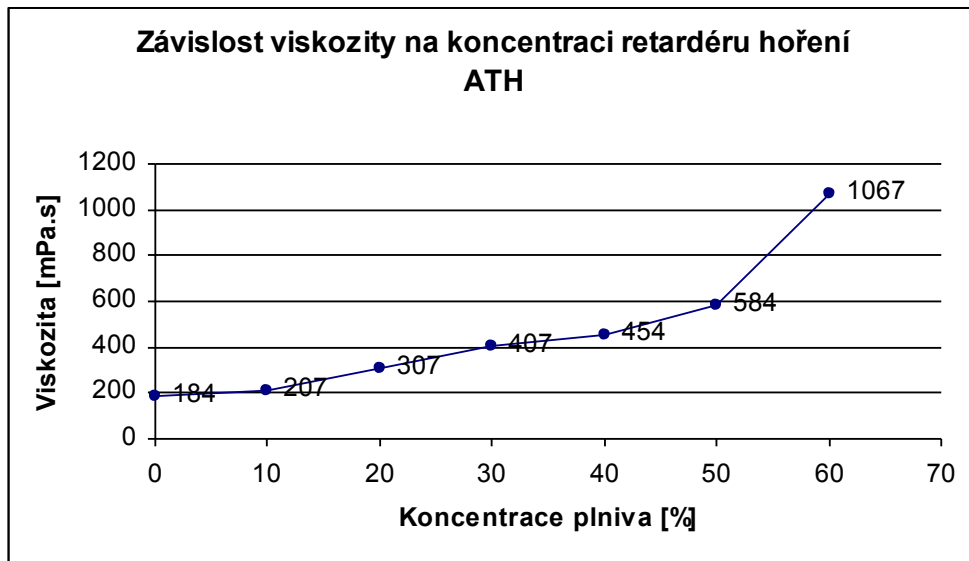
Obr. 18. Viskozimetr Brookfield DV-III Ultra [19].

5.2.2 Výsledky zkoušky

Tab. 12. Výsledky zkoušky měření viskozity pryskyřice s retardérem hoření ATH
(Hydroxid hlinitý)

10 RPM, vřeteno 2, t=23°C	
	Viskozita [mPa.s]
pryskyřice bez plniva	184
pryskyřice + 10% plniva ATH	207
pryskyřice + 20% plniva ATH	307
pryskyřice + 30% plniva ATH	407
pryskyřice + 40% plniva ATH	454
pryskyřice + 50% plniva ATH	584
pryskyřice + 60% plniva ATH	1067

Graf 2. Závislost viskozity na koncentraci retardéru hoření ATH

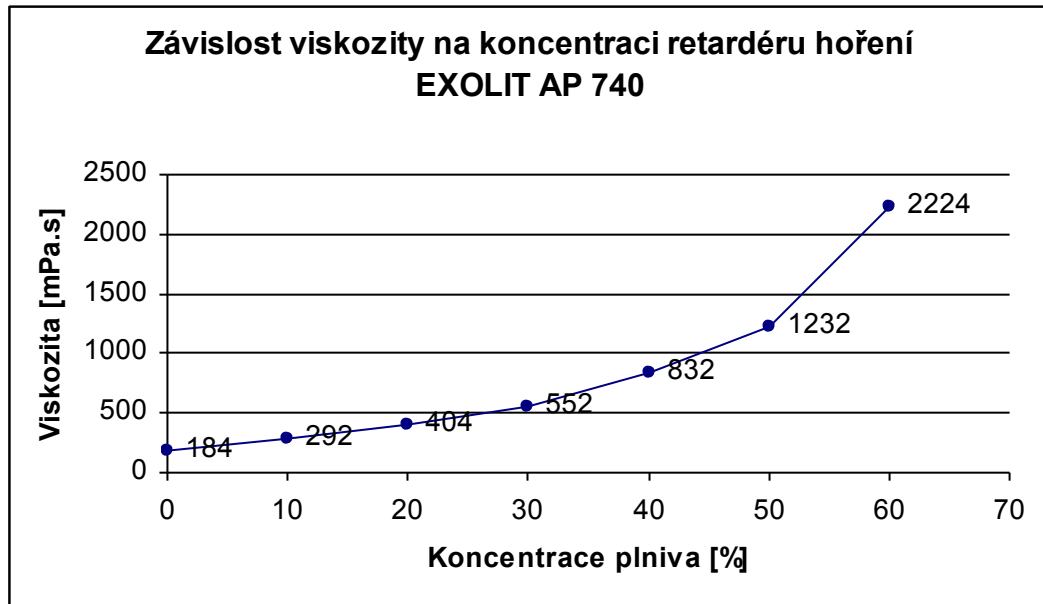


Tab. 13. Výsledky zkoušky měření viskozity pryskyřice s retardérem hoření

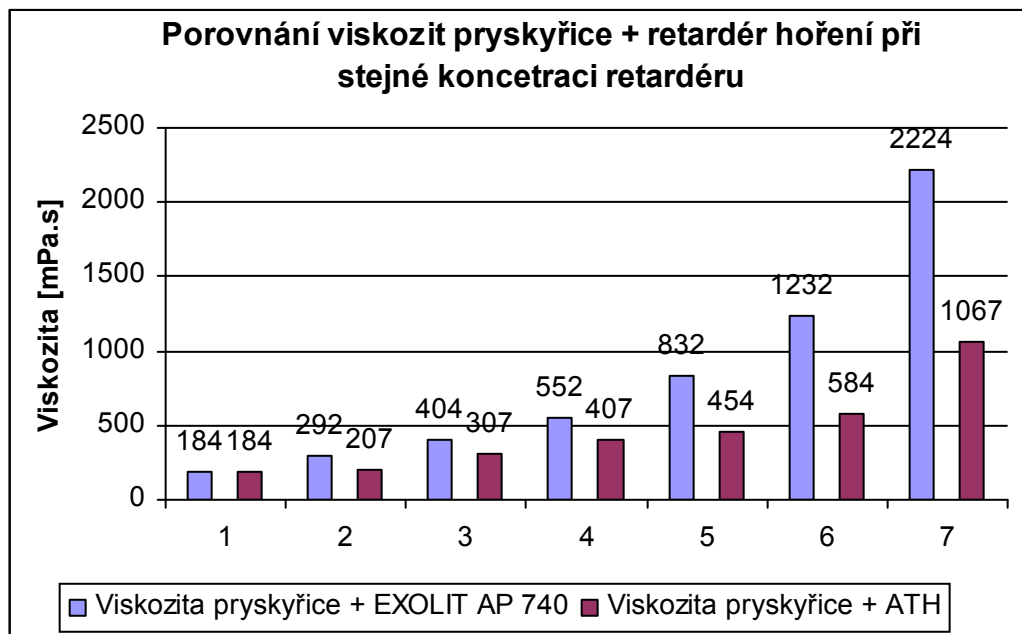
EXOLIT AP 740

10 RPM, vřeteno 2, t=23°C	
	Viskozita [mPa.s]
pryskyřice bez plniva	184
pryskyřice + 10% plniva Exolit AP 740	292
pryskyřice + 20% plniva Exolit AP 740	404
pryskyřice + 30% plniva Exolit AP 740	552
pryskyřice + 40% plniva Exolit AP 740	832
pryskyřice + 50% plniva Exolit AP 740	1232
pryskyřice + 60% plniva Exolit AP 740	2224

Graf 3. Závislost viskozity na koncentraci retardéru hoření EXOLIT AP 740



Graf 4. Porovnání viskozit pryskyřice + retardér hoření při stejné koncentraci retardéru



ZÁVĚR

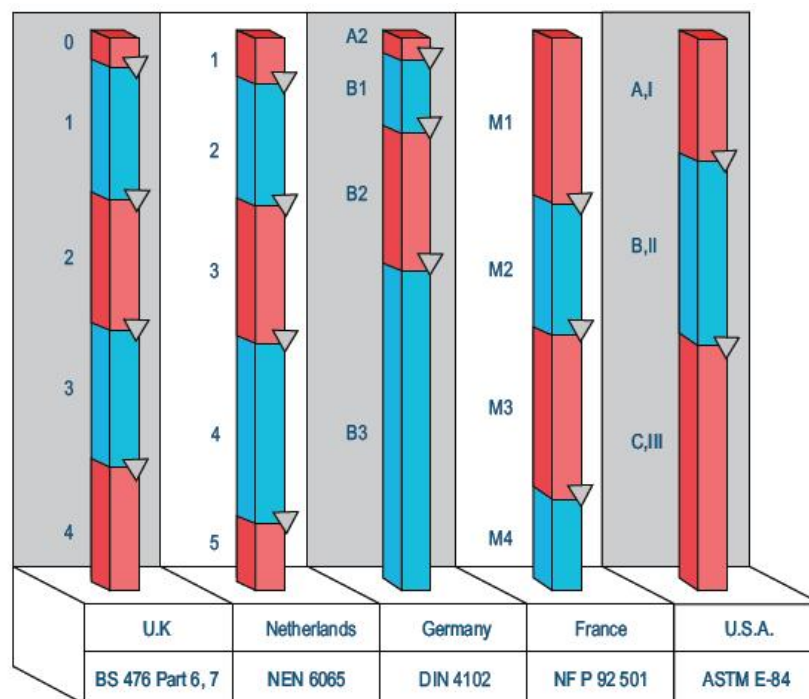
Cílem práce bylo poukázat na důležitost měření viskozity vzhledem na procentuální obsah plniva v polyesterové pryskyřici AROPOL G 105 E. Vzhledem na zkušenosti ve zpracovatelských technologiích kompozitních materiálů je zřejmé, že se zvyšující viskozitou použité pryskyřice se samotný proces výroby stává složitější a od určitého stupně plniva i technologicky nemožný. V práci jsme se zaměřili na polyesterovou pryskyřici vzhledem na její široké použití v průmyslu kompozitních materiálů a taktéž na příznivý poměr ceny k dosaženým vlastnostem vytvrzené pryskyřice. Kompozitní materiály používané v dopravním průmyslu musí splňovat kromě konstrukčních, fyzikálně – mechanických a vzhledových požadavků i náročné podmínky stanovené příslušnými regionálními normami vyjadřující zařazení použitých materiálů do jednotlivých tříd a kategorií viz. Tab. 14. Tyto normy se mohou lišit kladenými nároky, z čehož plyne, že ne všechny normy jsou akceptovatelné v jednotlivých zemích. Pokusy o sjednocení všech norem používaných v Evropě reprezentuje norma Euroclass Single Item (SBI), není však zaručeno, že všechny Evropské státy přijmou tuhle jednotnou normu jako závaznou.

Tab. 14. Normy v jednotlivých zemích při splnění rozsahu LOI [6].

ASTM 2863 Oxygen index LOI(low) LOI(High)		UK BS 476 Part 6,7	Germany 4102 5510		France NF P 92- 501	USA ASTM E84 UL94 UL94			Euroclass Single Burning Item (SBI)
41	↔ 50	Class 0	Class A2	S4	M1	25	5V	0	B
34,5	↔ 41	Class 1	Class B1	S4	M2	50	0	1	B/C
28,5	↔ 34,5	Class 2	Class B2	S3	M3	100	0	2	C/D
22	↔ 28,5	Class 3	Class B3	S2	M4	>100	1	3	D/E
19	↔ 22	Class 4	—	—	M5	>100	2	4	—

Standard	Description
ASTM E 84	ASTM E 84 or the Steiner Tunnel Test from the USA measures surface burning characteristics, such as flame spread and smoke emissions. Values of Flame Spread Index (FSI) range from 0 to 200, with ratings of Class I to III. Under NFPA rules these are Class A to C.
ASTM E 162	ASTM E 162 is a Radiant Panel Test and measures flame spread and rate of energy release under varying radiant flux, the higher the calculated flammability index the more flammable the material.
BS 476	BS 476, Part 3 is used by the UK corrugated roof industry; the test is a combination of surface flame spread and fire penetration. Typical ratings are SAA and SAB.
BS 476	BS 476, Part 7 is the main UK standard and measures surface spread of flame, Class 1 to 3 are possible.
BS 476	BS 476, Part 6 measures fire propagation, compliant materials must also reach Class 1 under Part 7 to be awarded Class 0.
DIN 4102	DIN 4102 Part 1 from Germany measures Reaction to Fire, FRP materials/ constructions typically achieve either B1 (low flammability) or B2 (moderate flammable). The test is a combination of the Brand Schacht and/or a small burner test.
NF P 92 501	NF P 92 501 or "Epiradiateur" is used in France to measure reaction to fire; FRP materials typically achieve M1 to M3 ratings.
NF F 16 101	NF F 16 101 is the French standard for the evaluation of smoke parameters, it is a combination of smoke emission (density) by NF X 10 702 and toxicity index NF X 70 100. The most typical values are F1 to F3 for composite materials.
UL 94	UL 94 from the Underwriters Laboratory in the USA determines the relative flammability and the dripping behaviour of plastics used in electrical applications. Typical ratings are V0 to V2.
ISO 5660-1	ISO 5660-1 (cone calorimeter) will play an increasing role in the modelling of a product's fire performance, as it allows the determination of key fire parameters such as ignition time and heat release rate.

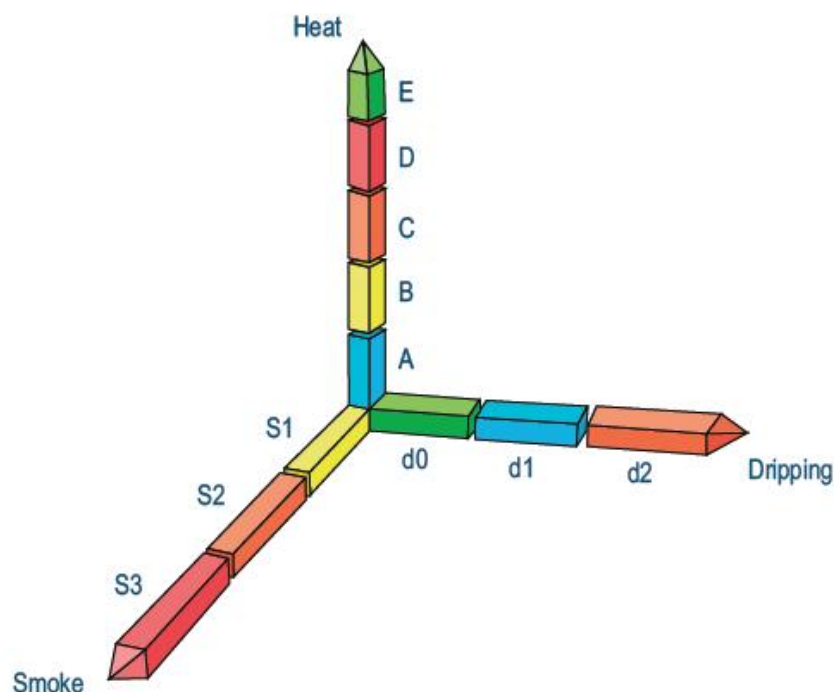
Obr. 19. Přehled zkoušek hořlavosti používaných po celém světě dle normy, kterou musí splňovat [18].



Obr. 20. Rozdělení tříd jednotlivých národních norem [18].

Standard	Parameter	Description
BS 6853		BS 6853 in the UK is a General Code of Practise which defines the requirements for the material, and is dependent on whether the vehicle is used underground or on the surface; whether the part is external or internal; whether the part is installed horizontal or vertical. Three or four key parameters are measured.
	Fire	Evaluation by BS 476 Part 6/7 .
	Smoke	Smoke density evaluated by the 27m³ Smoke Chamber .
	Toxicity	Smoke toxicity profile is measured by either ISO 5659-2 or NF X 70 100 .
DIN 5510 Part 2		DIN 5510 Part 2 from Germany measures a combination of combustibility (S2 to S5), smoke development (SR1 or SR2) and dripping (ST1 or ST2).
EN 45545 Part 2		The proposed replacement EN 45545 will also focus on smoke and toxicity. Three classes are expected HL1 to HL3 , class is dependent on part type and its location in the vehicle. The adoption of EN 45545 as a full standard is unlikely before 2012, until this time local standards will continue to be required. Three parameters are required for the evaluation of the final class.
	Fire	ISO 5658-2 to measure flame spread.
	Heat	ISO 5660-1 to measure ignition time and heat release rate.
	Smoke	ISO 5659-2 to measure smoke density and toxicity profile.

Obr. 21. Přehled zkoušek hořlavosti používaných v dopravním průmyslu dle normy, kterou musí splňovat [18].



Obr. 22. Rozdělení jednotlivých tříd jednotné evropské normy (SBI) [18].

Naměřené výsledky poukazují na možnost použití retardéru hoření ATH v závislosti na stupni plnění vhodného pro zpracovatelskou technologii RTM (resin transfer moulding,

doporučené viskozity při zpracování 100 – 500 mPa.s), vakuové laminování (vakuum bag moulding, doporučené viskozity při zpracování 400 – 500 mPa.s), které se používají v dopravním průmyslu výroby různých částí vlaků, tramvají, autobusů a trolejbusů nejčastěji, jednak v závislosti na velikosti série a taktéž rozměru výrobku. Experimentálně stanovené hodnoty viskozity polyesterové pryskyřice plněné Exolitem AP 740 v závislosti od procentuálního naplnění 40% jsou velmi vysoké hodnoty omezující jejich použití pro zpracovatelských technologiích z důvodu dosažení požadovaného LKČ, při takto vysokých hodnotách viskozity, které jsou z hlediska požadovaných parametrů procesu vysoké (nasávací schopnost dávkovacího zařízení při injektážích způsobech výroby kompozitu, při ručním procesu je to zase limitující schopnost prosycování výztuže v rozích a taky výrazně zvýšená koncentrace vzduchových dutin z důvodu nedostatečného prosycení výztuže). Jedním z možných řešení se jeví možnost kombinace zkoumaných retardérů hoření, při které by jsme mohli dosáhnout požadované viskozity polyesterové pryskyřice jako kombinací nízké viskozity retardéru hoření ATH a vyšší viskozity retardéru hoření Exolit AP 740. Stupeň plnění taktéž souvisí s poklesem mechanických vlastností, v našem případě nebyly vzorky vyztužené, tudíž nelze objektivně hodnotit mechanické vlastnosti. Touto problematikou bych se chtěl zabývat v budoucnosti.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] EHRENSTEIN, G. W. Polymerní kompozitní materiály. Vyd. 1. Praha : Scientia, 2009. 351 s. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [2] JANČÁŘ, J. . Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů. Vyd. 1. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2003. 193 s. Dostupné z WWW:
<<http://wood.mendelu.cz/cz/sections/Props/?q=filebrowser/MVD/Jancar+-+Uvod+do+materialoveho+inzenyrstvi+kompozitu>>. ISBN 8021424435.
- [3] Viskozita. In Wikipedia : the free encyclopedia [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, , last modified on 13. 1. 2011 v 14:21. [cit. 2011-05-27]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Viskozita>>.
- [4] Vydavatelstvi.vscht.cz [online]. 2005 [cit. 2011-05-28]. Měření viskozity. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_viskozity.html>.
- [5] ksp.tul.cz [online]. 2009 [cit. 2011-05-28]. Hořlavost. Dostupné z WWW: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/horlavost.pdf>.
- [6] Interní dokumentace firmy Form, s.r.o.
- [7] LIPTÁKOVÁ, T.; ALEXY, P.; GONDÁR, E.; KHUNOVÁ, V. Polymérne technické materiály : Vysokoškolská učebnica pre technické smery [online]. [s.l.] : [s.n.], 2009 [cit. 2011-04-18]. Dostupné z WWW: <http://kmi2.uniza.sk/?page_id=162>.
- [8] Kompozitní materiál. In Wikipedia : the free encyclopedia [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, , last modified on 10. 2. 2011 v 08:44 [cit. 2011-05-27]. Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Kompozitní_materiál>.
- [9] BAREŠ, R.A.: Kompozitní materiály. SNTL Praha, 325 s, 1988.
- [10] KORÍNEK, Z.: Kompozity. Dostupné z WWW: <<http://www.volny.cz/zkorinek/>>
- [11] FORM, Horní Lideč, Kompozitní materiály, s. 53, 2010.

- [12] Tpm.fsv.cvut.cz [online]. 2011 [cit. 2011-05-28]. Kompozitní materiály. Dostupné z WWW: <<http://tpm.fsv.cvut.cz/vyuka/main/MI11.pdf>>.
- [13] Clariant.com [online]. 8.1.2010 [cit. 2011-05-24]. Technický list Exolit AP 740. Dostupné z WWW: <<http://additives.clariant.com/pa/internet.nsf/33695b117aec110dc1256a4500543f1d/dad6825463dc5dabc125768100529cc7!OpenDocument>>.
- [14] Chemicallyland21.com [online]. 2011 [cit. 2011-05-28]. Technický list ATH. Dostupné z WWW: <<http://chemicallyland21.com/industrialchem/inorganic/aloh3.htm>>.
- [15] Dynisco.com [online]. 2011 [cit. 2011-05-28]. Limiting Oxygen Index. Dostupné z WWW: <<http://www.dynisco.com/limiting-oxygen-index-analyzer--loi->>.
- [16] Specialchem4polymers.com [online]. 2011 [cit. 2011-05-28]. Plniva Clariant. Dostupné z WWW: <<http://www.specialchem4polymers.com/resources/latest/displaynews.aspx?id=6019>>.
- [17] Nobodybuy.com [online]. 2011 [cit. 2011-05-28]. Aluminium Hydroxide ATH. Dostupné z WWW: <http://www.nobodybuy.com/product_desc/pid490825/aluminium-hydroxide-ath-h-wf-20.htm>.
- [18] Reichhold.com [online]. 2011 [cit. 2011-05-27]. Fire retardant systems. Dostupné z WWW: <[http://www.reichhold.com/brochures/composites/Fire%20Retardant%20\(EMEA\).pdf](http://www.reichhold.com/brochures/composites/Fire%20Retardant%20(EMEA).pdf)>.
- [19] Viscometers.org [online]. 2011 [cit. 2011-05-30]. Viskozimetr Brookfield DV-III Ultra. Dostupné z WWW: <<http://www.viscometers.org/Brookfield-Laboratory-Rheometers.html>>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

UP-R nenasycená polyesterová pryskyřice

EP-R epoxidová pryskyřice

VE-R vinylesterová pryskyřice

PFA-R fenykrylátová pryskyřice

MA-R metakrylátová pryskyřice

DCPD dicyklopentadien

SMC standardních lisovací hmota

η dynamická viskozita

τ tečné napětí, čas

ρ hustota

ν kinematická viskozita

φ tekutost

r poloměr

l délka

V objem

ω úhlová rychlost

Al(OH)_3 hydroxid hlinitý

Sb_2O_3 oxid antimonitý

CaCO_3 vápenec

Mg(OH)_2 hydroxid hořečnatý

LOI Limited oxygen index

O_2 kyslík

N_2 dusík

UL 94 testovací metoda

MMC	kovová matrice (Metal Matrix Composites)
CCM	keramická matrice (Ceramic Matrix Composites)
PCM	polymerní matrice (Polymer Matrix Composites)
MEK	metyl etyl keton
AAP	acetyl aceton peroxid
ATH	trihydrát hliníku
Al ₂ O ₃	oxid hlinitý
SiO ₂	oxid křemičitý
Fe ₂ O ₃	oxid železitý
PAC	polychlorid draselný
SBI	Single Burning Item
RTM	resin transfer moulding
LKČ	limitní kyslíkové číslo

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1. Rozdělení kompozitních materiálů dle výztuže
- Obr. 2. Viskozity termosetů a termoplastů při prosycování vyztužujících vláken
- Obr. 3. Automatické měření doby gelace pomocí geltimometru
- Obr. 4. Ubbelohdeův kapilární viskozimetr
- Obr. 5. Höpplerův viskozimetr
- Obr. 6. Schéma rotačního viskozimetru se dvěma soustřednými válci
- Obr. 7. Schéma rotačního viskozimetru kužel-deska
- Obr. 8. Rozdíl mezi neplněným PP a Nanoblendem při působení plamene po dobu 120 sekund
- Obr. 9. Reaktivní a nereaktivní modifikátory
- Obr. 10. Ukázka zkoušky metodou kyslíkového čísla „LOI“
- Obr. 11. Ukázka uspořádání testovací metody UL 94
- Obr. 12. Ukázka retardérů od firmy Clariant
- Obr. 13. Limitní kyslíkové číslo (LOI) polyesterové pryskyřice (Palatal 340 S) s různým procentuálním plněním Exolitem AP 740
- Obr. 14. Ukázka retardéru hoření ATH
- Obr. 15. Přístroj ke stanovení limitního kyslíkového čísla
- Obr. 16. Zkušební tělíška vytvrzující v silikonové formě
- Obr. 17. Zkušební tělíška nachystaná k expedici
- Obr. 18. Viskozimetr Brookfield DV-III Ultra
- Obr. 19. Přehled zkoušek hořlavosti používaných po celém světě dle normy, kterou musí splňovat
- Obr. 20. Rozdělení tříd jednotlivých národních norem
- Obr. 21. Přehled zkoušek hořlavosti používaných v dopravním průmyslu dle normy, kterou musí splňovat

Obr. 22. Rozdělení jednotlivých tříd jednotné evropské normy (SBI)

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Ovlivnění vlastností nenasyčených polyesterových pryskyřic modifikací

Tab. 2. Vlastnosti a použití různých nenasyčených polyesterových pryskyřic

Tab. 3. Porovnání viskozit termoplastových tavenin a kapalných reaktivních pryskyřic při typických zpracovatelských teplotách

Tab. 4. Doporučené hodnoty viskozit

Tab. 5. Vlastnosti nevytvrzené pryskyřice AROPOL G 105 E

Tab. 6. Vlastnosti vytvrzené pryskyřice AROPOL G 105 E

Tab. 7. Technická data retardéru EXOLIT AP 740

Tab. 8. Splnění dané normy při uvedeném procentuálním plnění

Tab. 9. Fyzikální a chemické vlastnosti retardéru ATH (Hydroxid hlinitý)

Tab. 10. Prodejní specifikace retardéru ATH (Hydroxid hlinitý)

Tab. 11. Výsledky zkoušky na stanovení limitního kyslíkového čísla (LOI)

Tab. 12. Výsledky zkoušky měření viskozity pryskyřice s retardérem hoření ATH (Hydroxid hlinitý)

Tab. 13. Výsledky zkoušky měření viskozity pryskyřice s retardérem hoření EXOLIT AP 740

Tab. 14. Normy v jednotlivých zemích při splnění rozsahu LOI

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1. Závislost kyslíkového čísla na koncentraci retardéru hoření EXOLIT AP 740

Graf 2. Závislost viskozity na koncentraci retardéru hoření ATH

Graf 3. Závislost viskozity na koncentraci retardéru hoření EXOLIT AP 740

Graf 4. Porovnání viskozit pryskyřice + retardér hoření při stejné koncentraci retardéru

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Technický list pryskyřice AROPOL G 105 E

Příloha P II: Pracovní postup při zkoušce hořlavosti

PŘÍLOHA P I: TECHNICKÝ LIST PRYSKYŘICE AROPOL G 105 E

COMPOSITE POLYMERS

AROPOL

AROPOL G 105 E, Document 941-1 v1, Language EN v1, Approved 2006-1-2, Page 1 (2)

AROPOL® G 105 E

AROPOL G 105 E is a non-thixotropic, pre-accelerated, orthophthalic acid based, unsaturated polyester. AROPOL G 105 E resin is very suitable for injection moulding and cold press moulding.

Typical liquid resin properties

Property at 23 C	Value	Unit	Method
Viscosity, Brookfield RV2, 10 rpm	180	mPas	ISO 2555
Viscosity, cone&plate	180	mPas	ISO 2884
Styrene content	41	%	SFS 4864
Density	1,1	kg/dm ³	ISO 2811
Geltime, 1% MEKP-50	13	min	D006
Peak exotherm, 1% MEKP-50	120	°C	D006

Typical cured resin properties

Property	Value	Unit	Method
Tensile strength	55	MPa	ISO 527
Tensile modulus	3600	MPa	ISO 527
Elongation at break	2,0	%	ISO 527
Flexural strength	90	MPa	ISO 178
Flexural modulus	4100	MPa	ISO 178
Heat deflection temperature (HDT)	66	C	ISO 75/2 (A)
Hardness	45	Barcol	ASTM D2583
Water absorption, 24 hours	19	mg/sample*	ISO 62-80
Water absorption, 28 days	90	mg/sample*	ISO 62-80

* 50x50x4 mm

Application and use

AROPOL G 105 E resin is suitable for injection moulding and cold press moulding methods, for manufacturing of numerous FRP products.

When laminates of thickness over 7 mm are produced, it is recommended to use 1,3% Trigonox 75 peroxide. The geltime is the same as with 1,0% MEK-peroxide but the peak exotherm is lower.

Very quick curing of thin laminates can be achieved by substituting MEK-peroxide by half or totally with AAP (acetyl acetone peroxide), for example Trigonox 44B peroxide.



Ashland is committed to continuous evolution of technology and service solutions that promote health, safety and environmental protection around the world.

© Registered trademark and ™ trademark of Ashland Inc.
* Registered service mark of the American Chemistry Council
© Ashland Inc. All rights reserved.

ASHLAND

AROPOL® G 105 E

AROPOL G 105 E is a non-thixotropic, pre-accelerated, orthophthalic acid based, unsaturated polyester. AROPOL G 105 E resin is very suitable for injection moulding and cold press moulding.

Typical liquid resin properties

Property at 23 C	Value	Unit	Method
Viscosity, Brookfield RV2, 10 rpm	180	mPas	ISO 2555
Viscosity, cone&plate	180	mPas	ISO 2884
Styrene content	41	%	SFS 4864
Density	1,1	kg/dm ³	ISO 2811
Geltime, 1% MEKP-50	13	min	D006
Peak exotherm, 1% MEKP-50	120	°C	D006

Typical cured resin properties

Property	Value	Unit	Method
Tensile strength	55	MPa	ISO 527
Tensile modulus	3600	MPa	ISO 527
Elongation at break	2,0	%	ISO 527
Flexural strength	90	MPa	ISO 178
Flexural modulus	4100	MPa	ISO 178
Heat deflection temperature (HDT)	66	C	ISO 75/2 (A)
Hardness	45	Barcol	ASTM D2583
Water absorption, 24 hours	19	mg/sample*	ISO 62-80
Water absorption, 28 days	90	mg/sample*	ISO 62-80

* 50x50x4 mm

Application and use

AROPOL G 105 E resin is suitable for injection moulding and cold press moulding methods, for manufacturing of numerous FRP products.

When laminates of thickness over 7 mm are produced, it is recommended to use 1,3% Trigonox 75 peroxide. The geltime is the same as with 1,0% MEK-peroxide but the peak exotherm is lower.

Very quick curing of thin laminates can be achieved by substituting MEK-peroxide by half or totally with AAP (acetyl acetone peroxide), for example Trigonox 44B peroxide.



PŘÍLOHA P II: PRACOVNÍ POSTUP PŘI ZKOUŠCE HOŘLAVOSTI

Výrobce: Michigan, USA
Inv. číslo: 4088
Evid. č. metrologa: PM 420/31
Umístění: laboratoř č.13, objekt č. 101

PROVEDENÍ ZKOUŠKY:

Vlastní měření se provádí při teplotě 23 ± 2 °C. Po celou dobu měření je nutné mít zapnutý odťah digestoře, který odsává kouř a saze vzniklé hořením zkušebních těles, a sledovat rychlost průtoku směsi kyslíku s dusíkem, která musí odpovídat 40 ± 2 mm/s.

1. Otevřete ventily tlakových lahví s kyslíkem a dusíkem a zapalte hořák. Přívod propan-butanu pro hořák seřídte tak, aby výška plamene dosahovala 16 ± 4 mm.
2. Vyjměte skleněnou trubici a připevněte zkušební těleso do stojanu, tak aby se nacházelo ve vertikální poloze a zároveň po opětovném nasazení skleněné trubice v jejím středu. Dbejte na to, aby horní vrchol zkušebního tělesa se nacházel nejméně 100 mm pod otvorem příklopné redukce horního konce trubice, která zajišťuje průtok výchozích plynů min. 90 mm/s, a sporní vrchol nejméně 100 mm nad dnem s rozptylovacím zařízením plynu, které zajišťuje rovnoměrné rozptýlení směsi kyslíku s dusíkem vstupující do trubice.

3. Zapněte odtah digestoře stisknutím zeleného tlačítka umístěného vlevo pod deskou stolu.
4. Nastavte pomocí regulačních ventilů průtok kyslíku (ventil umístěný vpravo od skleněné trubice se vzorkem) a dusíku (ventil umístěný vlevo od skleněné trubice se vzorkem) odpovídající zvolené hodnotě kyslíkového čísla dle tabulky. Hodnotu průtoku kyslíku ukazuje na pravém průtokoměru vrchol tmavé skleněné kuličky a hodnotu průtoku dusíku na levém průtokoměru vrchol stříbrné ocelové kuličky.
5. Zkušební těleso ponechte za účelem pročištění v proudu směsi kyslíku s dusíkem o zvolené konstantní koncentraci nejméně 30 s a teprve poté jej zapalte jednou z metod dle ČSN ISO 4589-2 („metoda A“ - zapálení na horním povrchu nebo „metoda B“ - zapálení podporující vertikální hoření). Předem zvolený konstantní průtok a složení směsi kyslíku s dusíkem udržujte po celou dobu zapalování a měření.
6. Po odhoření 50 mm (tělesa typu I, II, III, IV a VI dle ČSN ISO 4589-2) nebo 80 mm (těleso typu V dle ČSN ISO 4589-2) délky zkušebního tělesa, pokud doba hoření dosáhne 360 s nebo pokud proces hoření ustane před dosažením zmíněných kritérií zaznamenejte sledované hodnoty (délka prohoření a doba hoření) a regulačními ventily zastavte přívod plynů. Za účelem zabránění dalšího prohořívání zkušebního tělesa se nejprve uzavírá přívod kyslíku, popř. se následně krátkodobě zvýší přívod dusíku.
7. Po ukončení zkoušky vypněte odtah digestoře stisknutím červeného tlačítka umístěného vlevo pod deskou stolu, uzavřete přívodní ventily na tlakových lahvích s kyslíkem a dusíkem a vypněte hořák uzavřením ventilu na lahvi s propanbutanem.

Vypracoval: Martin Horák, DiS.
Schválil: Ing. Josef Vraštil, Ph.D.

Dne: 31.3. 2008

