

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

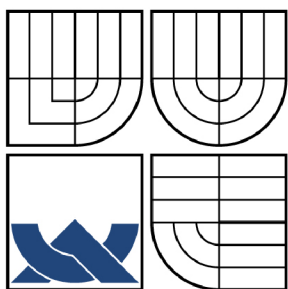
VLIV POVRCHOVÝCH ÚPRAV SKLENĚNÝCH VLÁKEN
NA MECHANICKOU ODEZVU GF/POLYESTER KOMPOZITU

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

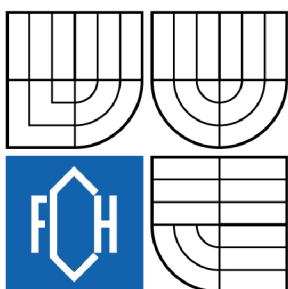
PAVEL JANEČEK

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV POVRCHOVÝCH ÚPRAV SKLENĚNÝCH VLÁKEN NA MECHANICKOU ODEZVU GF/POLYESTER KOMPOZITU

THE INFLUENCE OF SURFACE MODIFICATION OF GLASS FIBERS
ON MECHANICAL RESPONSE OF THE GF/POLYESTER COMPOSITE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

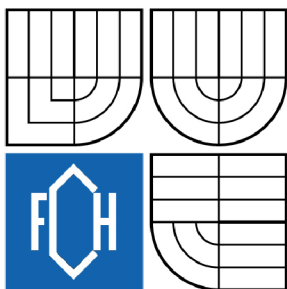
PAVEL JANEČEK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. VLADIMÍR ČECH, Ph.D.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce	FCH-DIP0195/2007	Akademický rok: 2007/2008
Ústav	Ústav chemie materiálů	
Student(ka)	Janeček Pavel	
Studijní program	Chemie a technologie materiálů (M2808)	
Studijní obor	Chemie materiálů (2808T004)	
Vedoucí diplomové práce	prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.	
Konzultanti diplomové práce		

Název diplomové práce:

Vliv povrchových úprav skleněných vláken
na mechanickou odezvu GF/polyester kompozitu

Zadání diplomové práce:

Skleněná vlákna s různými povrchovými úpravami budou využita pro přípravu vzorků vlákny vyztužené polyesterové pryskyřice. Vzorky budou testovány pro posouzení pevnostních charakteristik na rozhraní vlákno-matrice.

Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Pavel Janeček
student(ka)

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá studiem závislosti mechanických vlastností rozhraní vlákno-matrice v kompozitu na povrchových úpravách vláknové výztuže. Jako výztuž byla použita skleněná vlákna a matricí byla polyesterová pryskyřice. Vzorek kompozitu pro mechanické testy tvořilo válcové polymerní tělísko umístěné na svazku skleněných vláken. Tvar a rozměry vzorku kompozitu byly navrženy s ohledem na výsledky modelování metodou konečných prvků (FEA).

Pro posouzení adheze na rozhraní vlákno-matrice byla využita tahová zkouška na univerzálním zkušebním zařízení (Zwick). Pro výrobu vzorku kompozitu byla použita vlákna bez povrchové úpravy, vlákna s komerční povrchovou úpravou a vlákna povrchově upravená depozicí plazmového polymeru metodou plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD) za různých depozičních podmínek. Použitá vlákna a vzorky kompozitů byly analyzovány metodou rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) a konfokální laserové rastrovací mikroskopie (CLSM).

ABSTRACT

The diploma thesis is aimed at an influence of surface modifications of fibrous reinforcements on mechanical properties at the fiber-matrix interface in fiber reinforced composites. Glass fibers were used as reinforcements and polyester resin was the matrix. The sample of composite consisted of polymer matrix in a form of cylindrical body placed on bundle of glass fibers. The design of the sample was constructed with respect to results of Finite Element Analysis (FEA).

The tensile test using a materials testing machine (Zwick) was employed to evaluate adhesion at the fiber-matrix interface. Untreated glass fibers, fibers with commercial sizing, and fibers modified by deposition of plasma polymer film using Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) at different deposition conditions were used for fabrication of composite samples. The fibers and composite samples were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM).

KLÍČOVÁ SLOVA

kompozit, skleněné vlákno, polyesterová pryskyřice, adheze, tahová zkouška

KEYWORDS:

composite, glass fiber, polyester resin, adhesion, tensile test

JANEČEK, P. *Vliv povrchových úprav skleněných vláken na mechanickou odezvu GF/polyester kompozitu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 73 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová 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

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce prof. RNDr. Vladimíru Čechovi, Ph.D. za odborné vedení a všechny cenné podněty. Dále mé díky patří RNDr. Lukáši Richterovi, Ph.D. za ukázkou přípravy vzorků, Ing. Janu Kalfusovi, Ph.D. za proškolení a umožnění práce s univerzálním zkušebním zařízením a za měření CLSM, Ing. Radce Bálkové, Ph.D. také za měření CLSM, Ing. Janě Janové za měření SEM, Ing. Tomáši Lasotovi za výpočtové modelování a Mgr. Janu Studýnkovi a Jarku Veteškovi za úpravu skleněných vláken metodou PECVD. Největší dík patří mým rodičům, bez jejichž podpory by tato práce nemohla vzniknout.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Kompozitní materiály	8
2.1.1	Typy kompozitů	8
2.1.2	Vlastnosti polymerních vláknových kompozitů	9
2.1.3	Výroba polymerních kompozitů	11
2.1.3	Využití polymerních kompozitů	12
2.2	Vláknová výztuž	12
2.2.1	Typy vláknové výztuže	12
2.2.2	Struktura a vlastnosti skleněných vláken	14
2.2.3	Výroba skleněných vláken	15
2.3	Polymerní matrice	17
2.3.1	Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP)	17
2.3.2	Epoxidové pryskyřice (EP)	18
2.3.3	Fenolické pryskyřice (PR)	21
2.3.3	Vinylesterové pryskyřice (VE)	21
2.4	Mezifáze	23
2.4.1	Vlastnosti mezifází.....	23
2.4.2	Příprava mezifází	25
2.4.3	Měření pevnosti mezifází.....	29
3.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
3.1	Použité materiály	31
3.1.1	Vyztužující vlákna	31
3.1.2	Polymerní matrice	31
3.2	Příprava vzorku	34
3.2.1	Technologie přípravy vzorku	35
3.2.2	Vytvrzení pryskyřice.....	36
3.3	Použité metody	39
3.3.1	Depozice plazmového polymeru na svazek skleněných vláken.....	39
3.3.2	Výpočtové modelování kompozitního tělíska metodou konečných prvků	42
3.3.3	Tahová zkouška vzorku na univerzálním zkušebním zařízení Zwick.....	43
3.3.3	Rastrovací elektronová mikroskopie.....	46
3.3.5	Konfokální laserová rastrovací mikroskopie	47
4.	VÝSLEDKY A DISKUSE	49
4.1	Výpočtové modelování kompozitního tělíska metodou konečných prvků	49
4.2	Tahová zkouška vzorku na univerzálním zkušebním zařízení Zwick	54
4.2.1	Komerčně upravená vlákna.....	54
4.2.2	Vlákna bez povrchové úpravy	57
4.2.3	Vlákna upravená depozicí tenké vrstvy plazmového polymeru	58

4.2.4	Srovnání tahových křivek vzorků s různě upravenými vlákny	62
4.3	Mikroskopická analýza.....	64
4.4.1	Komerčně upravená vlákna.....	64
4.4.2	Vlákna bez povrchové úpravy	66
4.4.3.	Vlákna upravená depozicí tenké vrstvy plazmového polymeru	68
5.	ZÁVĚR	71

1 ÚVOD

Vláknové kompozity s polymerní matricí patří díky svým užitným vlastnostem k velmi perspektivním materiálům. Jejich rozvoj je vysoce progresivní v celosvětovém měřítku a jejich využití směřuje do mnoha průmyslových oblastí, např. stavebnictví, letecký, lodní a automobilový průmysl atd.

Obecně se kompozitní materiál skládá ze tří fází: matrice (spojitá fáze - polyesterová pryskyřice), výztuž (nespojité fáze - skleněná vlákna), a mezifáze (rozhraní mezi matricí a výztuží). Mezifáze má zásadní vliv na mechanické vlastnosti kompozitu, protože umožňuje přenos vnějšího napětí z povrchu materiálu na skleněná vlákna, která mají mnohem vyšší pevnost než polymerní matrice.

Pro posouzení adheze na rozhraní vlákno-matrice je možné použít experimenty s jedním vláknem zabudovaným do matrice. Problémem u těchto metod jsou velké nároky na přesnost přípravy vzorku a špatná reprodukovatelnost výsledků. Mým cílem bylo navrhnout metodu, která bude vhodná k měření adheze na rozhraní vlákno-matrice, za použití makrokompozitního vzorku, který obsahuje celý svazek skleněných vláken zabudovaný v polyesterové matrici. Pro výrobu vzorku kompozitu byla využita vlákna bez povrchové úpravy, vlákna s komerční povrchovou úpravou a vlákna povrchově upravená depozicí plazmového polymeru metodou plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD) za různých depozičních podmínek.

Adheze mezi skleněnými vlákny a matricí kompozitního vzorku byla testována na univerzálním testovacím zařízení (Zwick), kde svazek vláken je tahovým zatížením vytahován z polymerního tělíska válcového tvaru.

Depozice plazmového polymeru na skleněná vlákna metodou PECVD je jednou z možností, jak do budoucna zlepšit adhezi výztuže k matrici a tím zkvalitnit mechanické vlastnosti kompozitních materiálů. Dalším cílem diplomové práce bylo tedy srovnání adheze k matrici takto upravených vláken s vlákny upravenými běžným způsobem.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Kompozitní materiály

Pod pojmem kompozitní materiály rozumíme heterogenní materiály složené ze dvou nebo více fází, které se vzájemně liší svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Jedna fáze kompozitu je obvykle spojitá a nazývá se matrice. Další fáze, která je nespojitá, se nazývá výztuž. V porovnání s matricí má výztuž obvykle výrazně vyšší mechanické vlastnosti (pevnost, tvrdost, modul pružnosti atd.). Hlavním cílem vyztužení je tedy zlepšení těchto mechanických vlastností. Další důležitou složkou kompozitu je tzv. mezifáze, která tvoří rozhraní mezi matricí a výztuží a zprostředkovává přenos vnějšího napětí z matrice do pevné výztuže. Její kvalita a soudržnost s matricí a výztuží tedy výrazně ovlivňuje mechanické vlastnosti kompozitního materiálu.

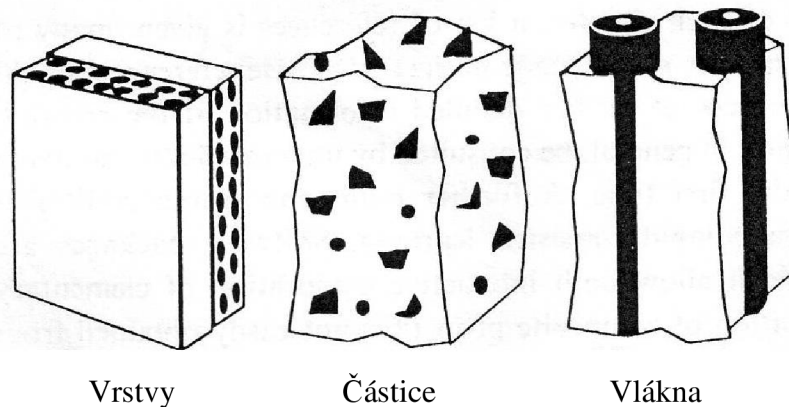
2.1.1 Typy kompozitů

Rozdělení kompozitů podle geometrického tvaru výztuže:

Částicové kompozity – výztuž lze považovat za částici, pokud všechny její rozměry jsou přibližně stejné. Ve většině případů částice neslouží jako výztuž, ale pouze jako plnivo. Těmto materiálům se říká plněné plasty.

Vláknové kompozity – jeden rozměr výztuže je výrazně větší než ostatní. Platí, že poměr délky a průměru vlákna L/D je $L/D \geq 100$ pro dlouhá vlákna a $L/D \leq 100$ pro krátká vlákna.

Vrstevnaté kompozity – kompozity jsou složeny ze dvou nebo více vrstev, přičemž každá vrstva má dva rozměry výrazně větší než rozměr třetí.



Obr. 1: Schematické znázornění vrstevnatého, částicového a vláknového kompozitu. [1]

Rozdělení kompozitů podle povahy matrice:

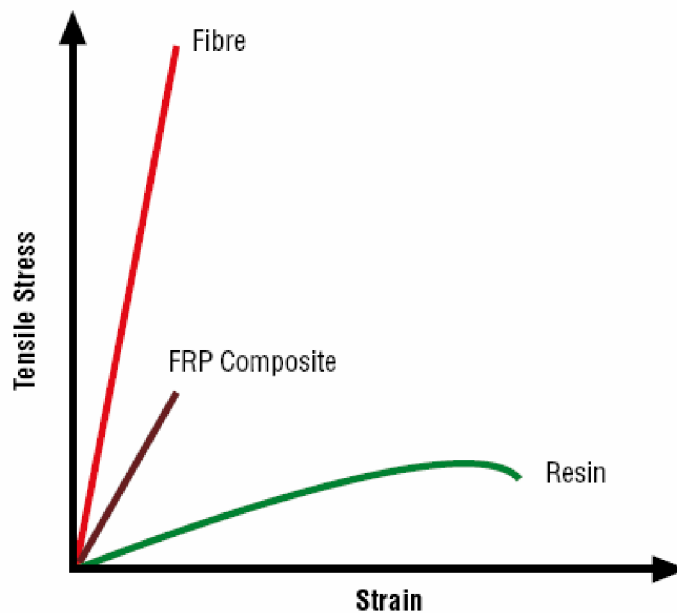
Polymerní kompozity – Tento typ kompozitů je z hlediska výroby nejrozšířenější. Matrice je tvořena polymerem, vyztuženým v převážné většině skleněnými vlákny, v menším množství se používají vlákna uhlíková či aramidová.

Kovové kompozity – Matrici zde tvoří kov – nejčastěji hliník, ale také hořčík nebo titan. Jako vyztuž se používá karbid křemičitý nebo oxid hlinitý ve formě vláken. Kovové kompozity našly hojně uplatnění v automobilovém průmyslu.

Keramické kompozity – Matrice je keramická, např. z nitridu křemíku nebo korundová. Jako vyztuž se používají vlákna z karbidu křemíku nebo nitridu bóru. Keramické kompozity se používají pro vysokoteplotní aplikace.

2.1.2 Vlastnosti polymerních vláknových kompozitů

Polymerní kompozity kombinují vysokou pevnost tuhých vyztužů s vysokou houževnatostí pružné polymerní matrice (Obr. 2). Synergický efekt těchto dvou fází má za důsledek vyšší mechanické vlastnosti, než jakých by bylo možné dosáhnout u jednotlivých fází, a to díky přítomnosti mezifáze mezi vyztuží a matricí.



Obr.2: Závislost tahového napětí na deformaci pro vlákno, polymerní matrici a kompozit [2]

Na celkové vlastnosti kompozitu mají vliv:

- Vlastnosti vyztužujících vláken
- Vlastnosti matrice
- Vlastnosti mezivrstev
- Objemový zlomek vláken v matrici
- Geometrie a orientace vláken v matrici

Body a, b, c budou jednotlivě diskutovány v kapitolách 2.2, 2.3 a 2.4.

Objemový zlomek vláken v matrici vyplývá především z výrobního procesu použitého pro kombinaci vláken a polymeru. Je ale také ovlivněn typem použitého polymeru a formou uspořádání vláken (svazky, roving atd.).

Objemový zlomek je vzhledem k odlišným hustotám matric a vláken vhodnějším vyjádřením struktury než zlomek hmotností. Je definován jako poměr objemu vláken k celkovému objemu kompozitu. Platí, že

$$v_f = \frac{V_f}{V_c} = \frac{V_f}{V_f + V_m},$$

kde V_f je objem vláken, V_m je objem matrice a V_c je objem kompozitu. Protože mechanické vlastnosti vláken jsou mnohem lepší než mechanické vlastnosti matrice, větší objemový zlomek vláken teoreticky přinese lepší mechanické vlastnosti výsledného kompozitu. V praxi je to ale komplikováno tím, že pro správnou efektivitu musí být vlákna optimálně rozložena v prostoru a dokonale pokryta polymerní matricí. Navíc při výrobních procesech dochází ke vzniku různého množství defektů a vzduchových bublin, což vede k významnému snížení mechanických vlastností kompozitu.

Geometrické uspořádání vláken v kompozitu je velmi důležité, protože vlákna mají nejlepší mechanické vlastnosti v podélném směru. To má za důsledek značné anizotropické vlastnosti kompozitu, které jsou na rozdíl od homogenních materiálů (např. kovy) silně závislé na směru namáhání. [2]

Namáhání kompozitního materiálu

Existují 4 hlavní směry namáhání materiálu: namáhání v tahu, v tlaku, ve smyku a v ohybu [2].

a) Namáhání v tahu

Obr. 3 (a) znázorňuje tahové zatěžování kompozitu. Odezva materiálu na tahové zatěžování je velmi závislá na tahové tuhosti a pevnosti vyztužujících vláken, protože tyto vlastnosti jsou u nich mnohem lepší než u polymerní matrice.

b) Namáhání v tlaku

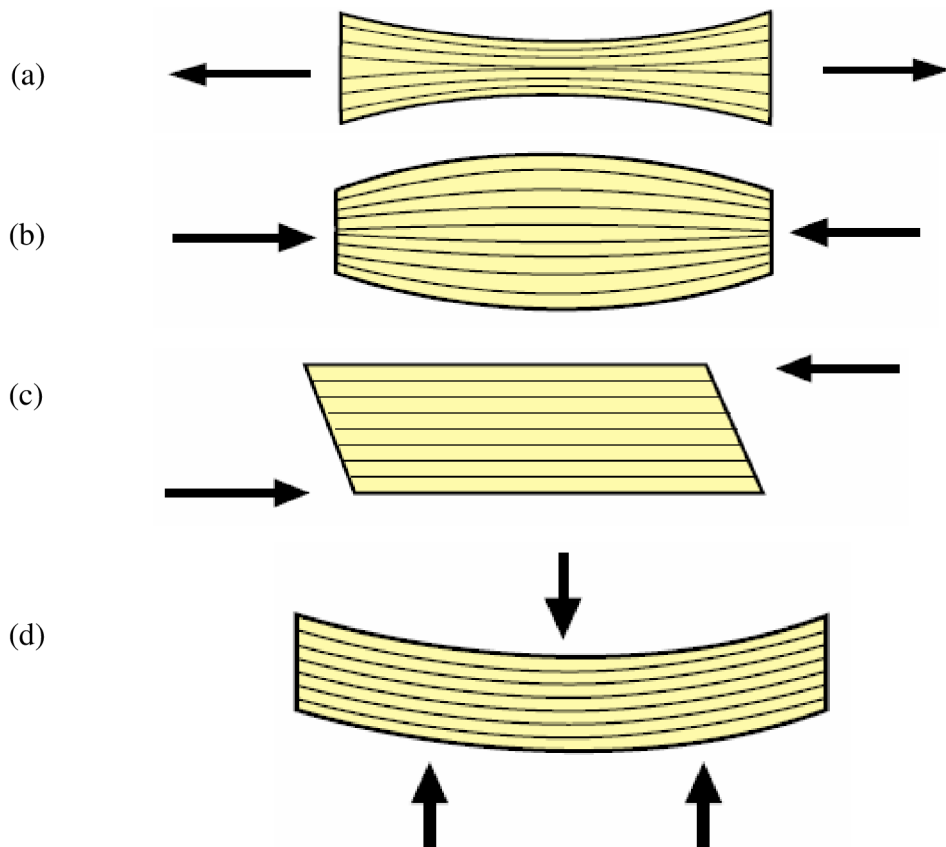
Na obr. 3 (b) je znázorněn kompozitní materiál pod tlakovým namáháním. Zde je rozhodující adheze mezi vlákny a matricí a tlaková pevnost matrice, protože její úkol je udržovat vlákna v přímém směru a zabránit jejich ohýbání.

c) Namáhání ve smyku

Obr. 3 (c) ukazuje kompozitní materiál podléhající smykovému namáhání. Toto zatížení způsobuje klouzání sousedních vrstev výztuže po sobě. Při smykovém namáhání hraje hlavní roli matrice přenášející napětí napříč kompozitem. Rozhodující je zde tedy kromě mechanických vlastností matrice také mezivrstva zajišťující kvalitní adhezi mezi matricí a vyztužujícími vlákny.

d) Namáhání v ohybu

Ohybové zatěžování (Obr. 3 (d)) je kombinací tahového, tlakového a smykového zatěžování. Horní část materiálu je vystavována namáhání v tlaku, spodní část je namáhána v tahu a střední části kompozitu podléhají namáhání ve smyku.



Obr. 3.: Namáhání kompozitního materiálu: (a) v tahu, (b) v tlaku, (c) ve smyku, (d) v ohybu [2]

2.1.3 Výroba polymerních kompozitů

Základní výrobní technologie polymerních kompozitů:

1. Otevřené (jednostranné) formování
 - Ruční kladení
 - Stříkání
2. Uzavřené (oboustranné) lisování
 - Objemové lisování (BMC, bulk moulding compounds)
 - Kontinuální lisování tlustostěnných dílců (TMC, thick moulding compounds)
 - Lisování tenkostěnných dílců (SMC, sheet moulding compounds)
 - Lisování s přenosem pryskyřice (RTM, resin transfer moulding)
 - Vstřikovací lisování
3. Navíjení
4. Odstředivé lití
5. Tažení (pultruze)
6. Výroba prepregů

Kromě dvou základních složek (výztuž a polymerní matrice) se při výrobě kompozitů používají další přísady (barevné pigmenty, retardéry hoření, UV stabilizátory atd.)

2.1.3 Využití polymerních kompozitů

Mezi hlavní přednosti polymerních kompozitů patří vysoká pevnost při nízké měrné hmotnosti, čehož se využívá zejména v automobilovém a leteckém průmyslu ke snížení spotřeby pohonných hmot. Velká výhoda je také odolnost proti korozi a minimální požadavky na údržbu, což se uplatní pro dlouhodobé aplikace, např. ve stavebnictví. Další významné vlastnosti polymerních kompozitů jsou: velmi nízká tepelná vodivost, vynikající dielektrické vlastnosti, prakticky nulový útlum elektromagnetických vln, flexibilita tvarů, vysoká rozměrová stálost, snadná montáž.

Zde je několik příkladů využití polymerních kompozitů:

Letectví – křídla, trup, kola letadel, vrtule helikoptér

Automobily – části karoserie, kryty světel, nárazníky, hnací hřídele, skříň sedadel,...

Lodě – trupy, stožáry, paluby,...

Chemický průmysl – potrubí, tlakové nádoby, nádrže, cisterny,...

Elektrotechnika – panely, rozvaděče, spínače, izolátory,...

Sport – lyže, tenisové rakety, golfové hole, helmy, rybářské pruty, plavecké bazény,...

Stavebnictví – nosné konstrukce, podlahy, mola, zábradlí,...

2.2 Vlákno­vá výztuž

Materiály, jako je např. sklo nebo aramid, mají velmi vysoké teoretické hodnoty pevnosti v tahu a tlaku. Kompaktní výrobky z těchto materiálů však tyto vlastnosti nemají. Je to způsobeno tím, že na jejich povrchu a v objemu a se vyskytují náhodné defekty, které při namáhání materiálu způsobí jeho porušení již při nízkém napětí. Tento problém lze vyřešit výrobou materiálů ve formě vláken sdružovaných do svazků. Vlákna, která budou obsahovat defekty, se při namáhání poruší, ale vlákna bez defektů si uchovají mechanické vlastnosti blízké teoretickým hodnotám, a celý svazek bude mít optimální mechanické vlastnosti vhodné pro technické využití. Z takovýchto svazků však nelze vyrobit kompaktní materiál, proto se vkládají do polymerní matrice, která udává výrobku tvar. [2]

Vlákno­vá výztuž je nejpevnější složka kompozitního materiálu a má tedy za úkol nést co největší podíl mechanického napětí, které na materiál vyvíjí okolní prostředí. O tom, jak velká část napětí bude do výztuže přenesena, rozhoduje soudržnost výztuže s matricí, která by měla být co nejlepší. Za účelem zlepšení adheze mezi výztuží a matricí se používají různé metody úpravy vláken (kapitola 2.4.2).

2.2.1 Typy vláknové výztuže

Nejrozšířenějším typem vláknových výztuží (více jak 90% celkové produkce kompozitů) jsou vlákna skleněná. Výhodou tohoto typu vláken je zejména jejich nízká cena. Dále se používají vlákna uhlíková, aramidová a polyethylenová. Pokud se při výrobě kombinuje více typů vláken, jde o tzv. hybridní kompozit.

Skleněná vlákna – Jsou ceněná hlavně pro svoje výborné technické vlastnosti, jako je vysoká pevnost, vysoká hodnota Youngova modulu v tahu, odolnost vůči vysokým teplotám,

nehořlavost, dobrá chemická odolnost a dobré elektrické vlastnosti. Vynikajících tepelně a zvukově izolačních vlastností využívá v široké míře stavební průmysl. Skleněná vlákna budou detailně popsána dále.

Uhlíková vlákna – Mají krystalickou strukturu, krystaly jsou orientovány paralelně k dlouhé ose vlákna. Základní vlastnosti uhlíkových vláken jsou vysoká pevnost, nízká měrná hmotnost, nehořlavost, dobrá elektrická vodivost, nízká tepelná vodivost. Vyrábí se řízenou oxidací, karbonizací a grafitizací organických vláken s vysokým obsahem uhlíku. Nejpoužívanějším prekurzorem pro výrobu je polyakrylonitril (90%), dále se používá celulóza nebo bitumen (živice). Modifikací grafitizačního procesu lze ovlivňovat pevnost a modul pružnosti vláken. Vlákna jsou okamžitě povrchově upravována pro zlepšení adheze k polymerní matici. Provádí se oxidační úprava nebo elektrolytické pokrytí vodivými materiály.

Aramidová vlákna – Aramid (zkrácený název pro aromatický polyamid) je pevný, žáruvzdorný syntetický materiál. Vyrábí se zvlákněním z kapalného roztoku, což je umožněno iontovou složkou reakční směsi (chlorid vápenatý), která se váže na vodíkové můstky amidové skupiny, a volbou organického rozpouštědla (N-methylpyrrolidon). Základní vlastnosti aramidových vláken jsou vysoká pevnost a vysoký Youngův modul pružnosti, nízká měrná hmotnost, žáruvzdornost, citlivost na UV záření a na vlhkost. Kromě výroby kompozitních materiálů se aramidová vlákna používají pro ochranné oblečení a helmy, náhražky azbestu, provazy a kabely atd.

Polyethylenová vlákna – UHMWPE (ultra-high molecular weight polyethylene) Vyrábí se zvlákněním z roztoku, který obsahuje 5 až 10% polymeru a rozpouštědlo, díky kterému se makromolekuly separují a při toku tryskou se paralelně uspořádávají ve směru vlákna. Vzniká tak vlákno s vysokou tahovou pevností. Polyethylenová vlákna mají dobré chemické vlastnosti, odolávají kyselinám i alkáliím. Kromě výztuže do kompozitů se používají hlavně na technické výrobky, filtry, rybářské sítě, lana, elektrické izolace.

Tabulka 1: Přehled vlastností některých typů vláken [1]

	hustota (g/cm ³)	Modul pružnosti v tahu (GPa)	Pevnost v tahu (MPa)	Deformace do lomu (%)
Skleněná vlákna (E sklo)	2,56	76	2,0	2,6
Uhlíková vlákna - vysokomodulová	1,95	380	2,4	0,6
Uhlíková vlákna - vysokopevnostní	1,75	230	3,4	1,1
Aramidová vlákna (Kevlar™ 49)	1,45	130	3,0	2,3
Polyethylenová vlákna (PE Spectra™)	0,97	172	3,0	1,7

2.2.2 Struktura a vlastnosti skleněných vláken

Základní složka všech skleněných vláken je SiO_2 . Dále jsou zde obsaženy oxidy Ca, B, Al, Fe a Mg. Podle jejich obsahu se skleněná vlákna dělí na několik typů: E, S, D, C – skla. Pro výrobu vláken se nejčastěji používá E – sklo.

Pevnost a modul pružnosti vláken jsou převážně určeny atomární strukturou, která je obvykle amorfní, tvořena kovalentně vázanými tetraedry s centrálním atomem křemíku a atomy kyslíku v rozích. Atomy kyslíku jsou tetraedry sdíleny, a vzniká tak tuhá třídídimenzionální síť (Obr. 4).

Přítomnost prvků s nižší valencí (Ca, Na, K) vede k porušení této sítě tvořením iontových vazeb s atomy kyslíku, které pak nemohou vázat tetraedry dohromady. Přídavek takových prvků tedy vede ke snížení tuhosti a pevnosti, ale také ke zlepšení formovatelnosti.

Ke vzniku krystalické struktury při výrobě nedochází, a to díky nízké krystalizační rychlosti směsi oxidů při ochlazování taveniny. Nežádoucí následná krystalizace má za následek snížení hodnot mechanických vlastností, a může k ní dojít při dlouhém ohřevu nebo působení vysokých teplot.

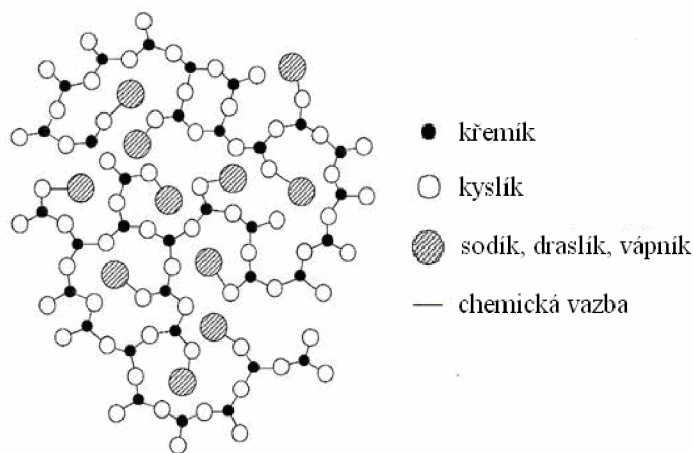
Skleněná vlákna (jako jeden z mála vláknenných materiálů) vykazují izotropní vlastnosti – např. modul pružnosti ve směru osy vlákna má stejnou hodnotu jako ve směru kolmém k ose vlákna. [1]

Pevnost skleněných vláken závisí na jejich průměru. Čím je průměr menší, tím je vlákno pevnější, protože má menší povrch a obsahuje menší defekty. Při průměrech 3 – 4 μm získáme kompozity s vyšší pevností v tahu, než kdybychom použili vlákna běžných rozměrů. Při použití vláken velkých průměrů (60 a více μm) mají zase kompozity větší pevnost v tlaku působícím ve směru vláken. Z technologických důvodů se však běžně používají průměry 10 – 25 μm , protože roving z vláken malých průměrů se hůře prosycuje pryskyřicí [3].

Na pevnost vláken má vliv také odlišná struktura jádra a povrchových vrstev. Jádro obsahuje nahodile orientovanou síť kovalentně vázaných atomů, zatímco povrch má pravděpodobně semi-orientovanou strukturu. Na povrchu tak vzniká vysoké tlakové napětí v podélném směru, které zabraňuje šíření trhlin při tahovém zatížení vlákna. Jakékoliv narušení povrchové vrstvy tím pádem vede k výraznému poklesu tahové pevnosti vlákna.

Teplota měknutí skleněných vláken se pohybuje kolem 850°C , ale pevnost a modul pružnosti rapidně klesá již od teploty 250°C . To není problém pro polymerní kompozity, ale vylučuje to použití skleněných vláken v mnoha anorganických kompozitech.

Nevýhodou skleněných vláken je jejich hydrofilní povrch. Některé přítomné oxidy (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 ,...) tvoří v přítomnosti vody vazby k hydroxylovým skupinám a povrch velice snadno adsorbuje vodu. Adsorbovaná voda prudce sníží povrchovou energii skla, což vede ke špatnému smáčení polymerní matricí (kapitola 2.4.1.1)



Obr. 4: Chemická struktura skla [4]

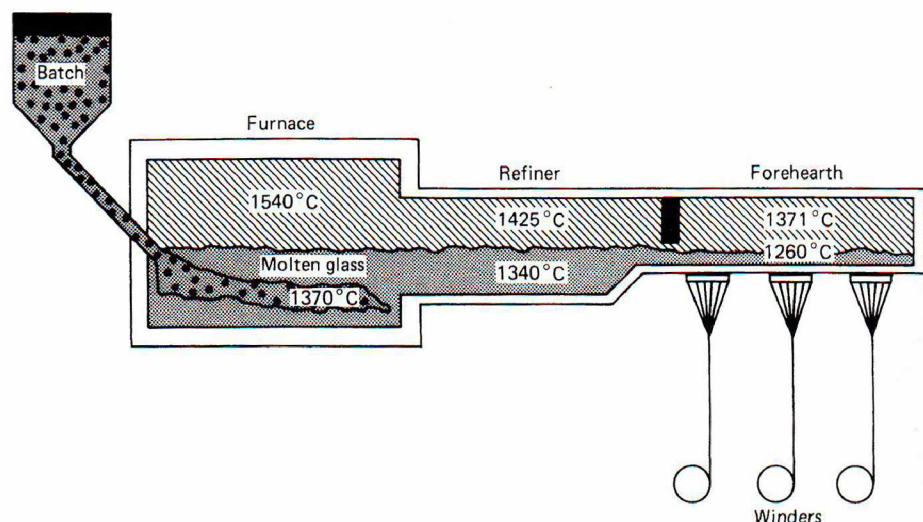
Tabulka 2: Složení a vlastnosti některých typů skleněných vláken [4]

Složení (%)	E-sklo	S-sklo	D-sklo	C-sklo
SiO ₂	52 - 56	64 - 66	72 - 75	64 - 68
Al ₂ O ₃	12 - 16	24 - 25	0 - 1	3 - 5
B ₂ O ₃	5 - 10	-	21 - 24	4 - 6
CaO	16 - 25	0 - 0,1	0 - 1	11 - 15
MgO	0 - 5	9,5 - 10	-	2 - 4
K ₂ O,Na ₂ O	0 - 2	0 - 0,2	0 - 4	7 - 10
Ostatní oxidy	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1

Vlastnosti	E-sklo	S-sklo	D-sklo	C-sklo
Hustota (g·cm ⁻³)	2,58	2,46	2,11	2,52
Pevnost v tahu (MPa)	3445	4890	2415	3310
Modul pružnosti (GPa)	72,3	86,9	51,7	68,9
Tažnost (%)	4,8	5,7	4,6	4,8

2.2.3 Výroba skleněných vláken

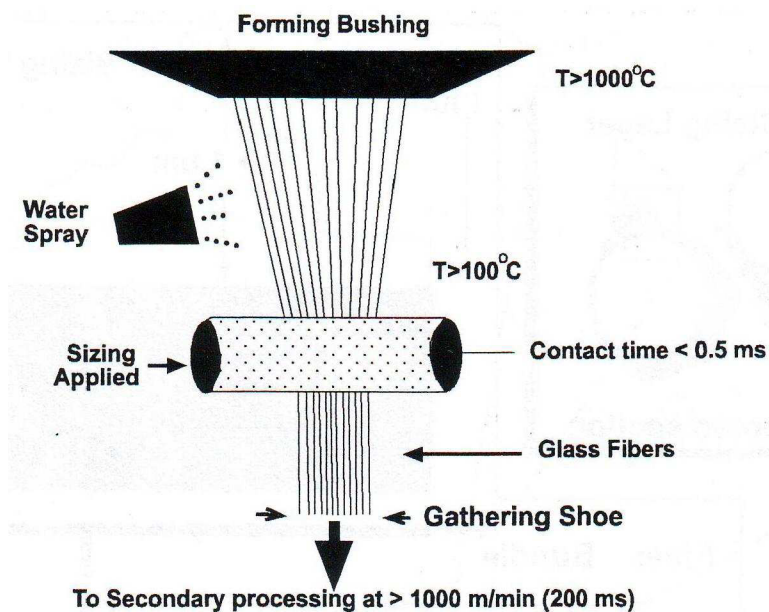
Skleněná vlákna se vyrábí tavením tzv. sklářského kmene (Obr. 5), což je směs křemenného písku (cca 70%), vápence, potaše a kolemanitu (Ca₂B₆O₁₁·5H₂O). Chemické složení sklářského kmene se liší podle typu skla. Pro polymerní kompozity se používá převážně typ E, tzv. bezalkalické sklo II. hydrolytické třídy. Sklářský kmen se taví přibližně při 1400 °C.



Obr. 5: Tavení sklářského kmene [5]

Z taveniny, která prochází platinovou píčkou, se přes jemné mikrosíto vytahují skleněná vlákna rychlostí několika tisíc metrů za minutu.

Dále se vlákna potahují tenkou vrstvou lubrikantu (Obr. 6), který chrání povrch vlákna před mechanickým poškozením, spojuje vlákna dohromady (pro usnadnění dalšího zpracování), poskytuje antistatické vlastnosti a umožňuje chemické provázání povrchu skla s polymerní matricí v kompozitu. Lubrikace se běžně skládá ze tří komponent: polymer tvořící ochranný film (polyvinylacetát), lubrikant a vazební činidlo (organosilan).



Obr. 6: Povrchová úprava vláken [4]

Kontrola průměru vláken je zajištěna rychlostí odtažování, velikostí děr mikrosíta a viskozitou skla, která závisí na teplotě a složení. Průměr vláken je většinou v rozmezí 8 – 15 μm .

Takto vyrobená vlákna jsou formována do pramenů, které se dále zpracovávají různými způsoby, např. na rouna, tkaniny, pleteniny, rohože [1]

2.3 Polymerní matrice

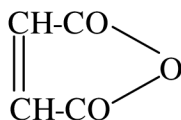
Pryskyřice v kompozitech mají funkci pojivové matrice a jejich úkolem je chránit výztuž před mechanickým a chemickým poškozením, udržovat ji v požadovaném směru vůči namáhání a umožnit přenos vnějších napětí do výztuže. Důležitá je dobrá kompatibilita s výztuží. Vliv na to má struktura a vlastnosti hraničních fází mezi matricí a výztuží.

V technologii vláknových kompozitních materiálů se v současné době používá jako matric převážně termosetů. Termoplastické matrice jsou používány v malé míře, jejich nevýhodou je zejména velká viskozita taveniny, která je o 2 – 4 řády vyšší než u běžných termosetů. To vede ke vzniku defektů při smáčení výztuže (bubliny, nesmočené pramence vláken atd.) a tedy ke vzniku materiálu s nízkými užitnými vlastnostmi.

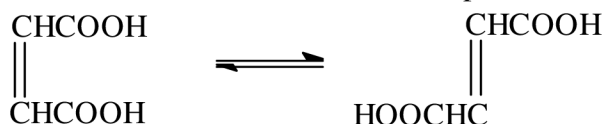
Jako matrice se nejčastěji používají nenasycené polyestery (UP), vinylestery (VE), epoxidy (EP) a fenolické pryskyřice (PR) pro kompozity s výrazně sníženou hořlavostí. [6]

2.3.1 Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP) [5,6]

Polyestery jsou makromolekuly, které se připravují kondenzační polymerací dvojfunkčních organických kyselin nebo anhydridů s dvojfunkčními alkoholy. Základními reagenty při přípravě UP jsou maleinanhydrid

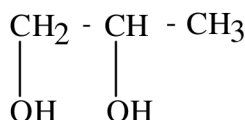


a kyselina maleinová, která během esterifikace izomeračně přechází na kyselinu fumarovou:

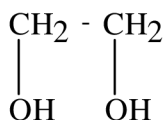


Tato izomerace je žádoucí, protože řetězce kyseliny fumarové jsou přímé, což zlepšuje mechanické vlastnosti vytvrzených matric.

Dalšími reagenty při výrobě UP jsou dioly, nejčastěji propylenglykol

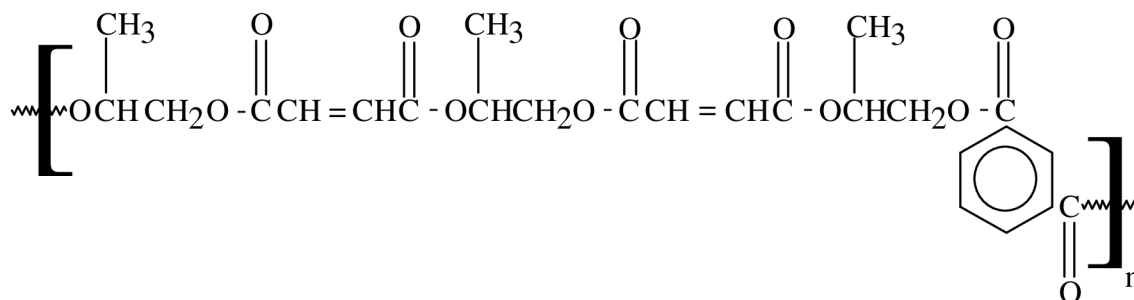


a ethylenglykol



Pro zlepšení mechanických vlastností se do reakční směsi přidává tzv. modifikující kyselina. Nejčastěji se používá kyselina isoftalová, paraftalová nebo ftalanfydrid.

Esterifikace se provádí zpravidla v tavenině při 180 – 220 °C v inertní atmosféře CO₂ nebo N₂. Za vhodných podmínek lze vést esterifikaci mnohonásobně za vzniku oligomeru výše uvedených komponent. Vzniká tak řetězec nenasyceného polyesteru [7]:



UP se pro snížení viskozity ředí reaktivním rozpouštědlem. Tímto rozpouštědlem je nejčastěji styren, který je schopen stejného typu polymerační radikálové reakce jako nenasycený polyester.

Vytvrzování nenasycených polyesterů

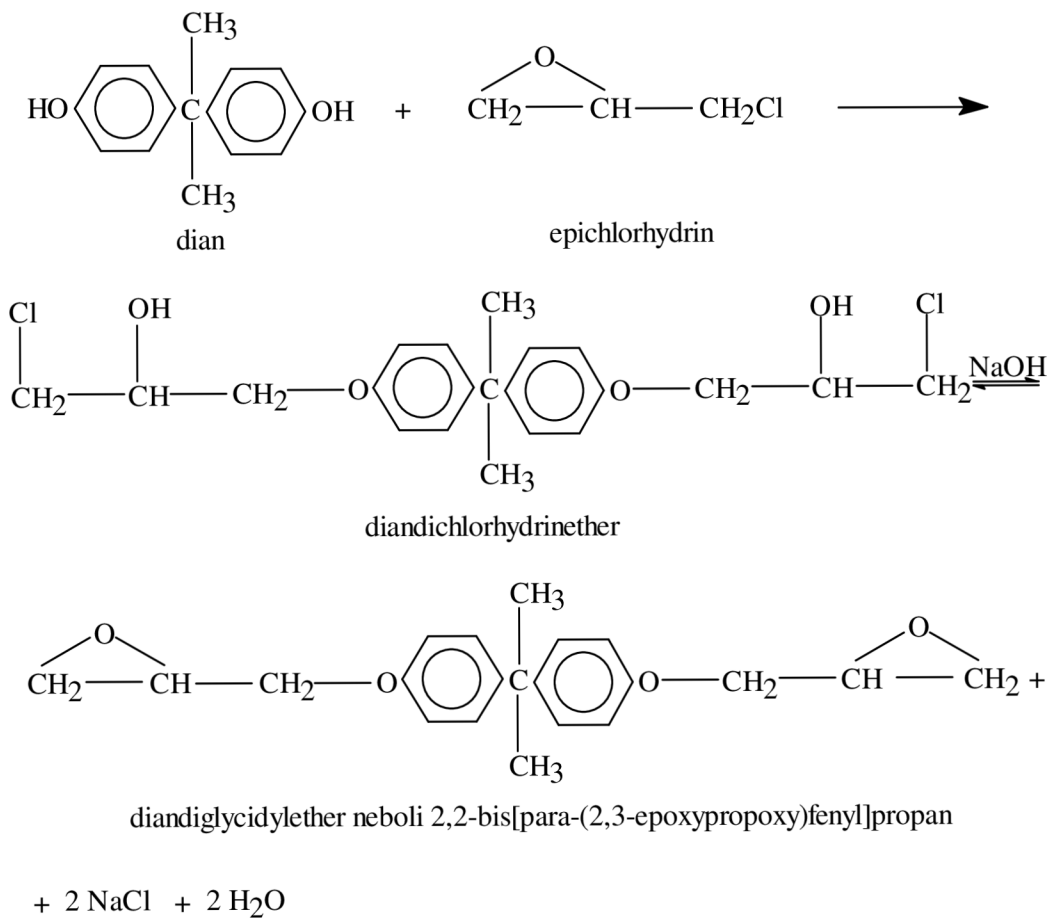
Krátké oligomerní řetězce UP jsou v průběhu procesu vytvrzování spojovány styrenovými můstkami. Síťovací radikálová reakce je iniciována pomocí volných peroxidových radikálů vzniklých termickým štěpením organických diperoxidů. Aby reakce probíhala s technologicky přijatelnou rychlostí, je nutno vytvrzování provádět za zvýšené teploty. Teplota vytvrzování je dána typem použitého iniciátoru, které se od sebe liší právě teplotou, při které je jejich rozpad maximální.

2.3.2 Epoxidové pryskyřice (EP)

Pod pojmem epoxidové pryskyřice rozumíme sloučeniny, které obsahují v molekule epoxidovou (oxiranovou) skupinu. Tato skupina je díky energeticky bohatému epoxidovému kruhu velmi reaktivní. Při vytvrzování se neodštěpují vedlejší produkty a dochází jen k malému polymeračnímu smrštění (kolem 2%), což je výhodné pro výrobu kompozitů větších rozměrů, kde je díky této vlastnosti minimalizováno vnitřní pnutí.

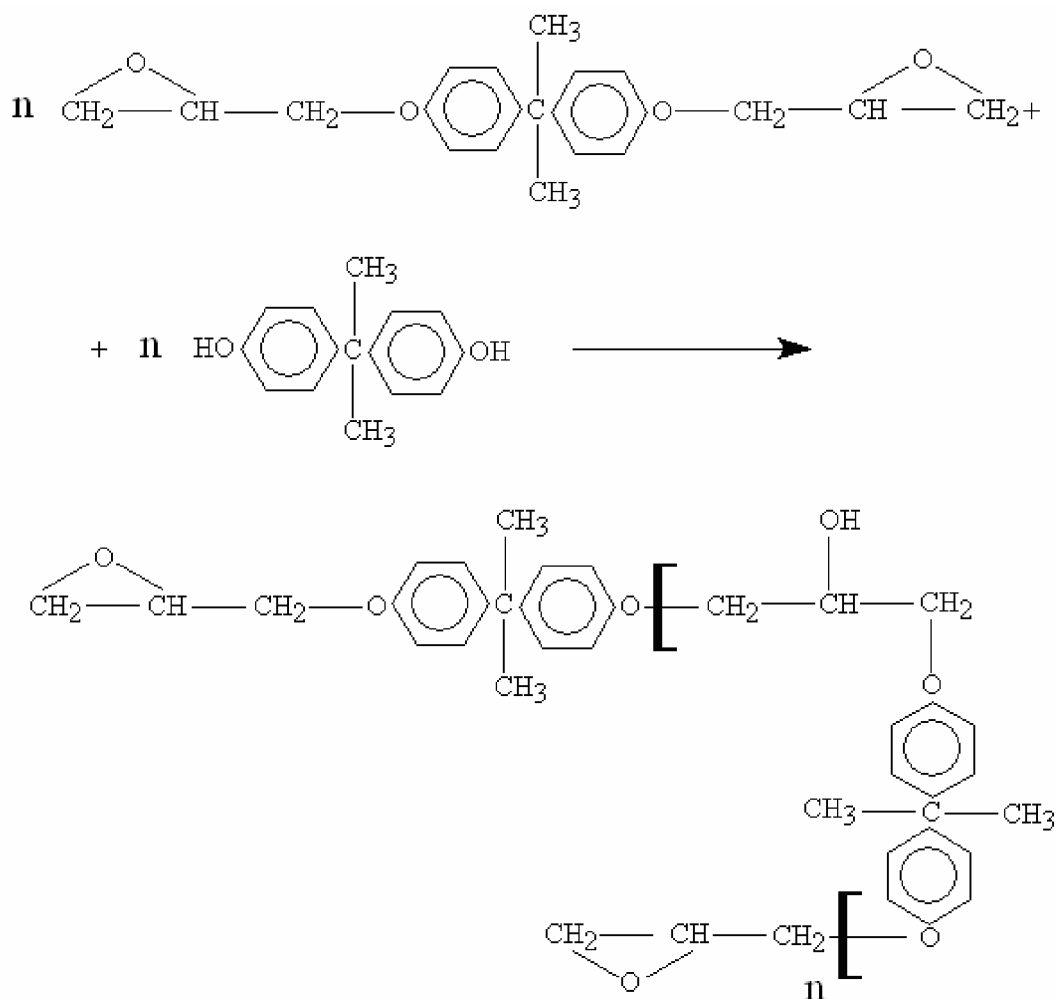
Díky velmi dobrým mechanickým a elektroizolačním vlastnostem a vysoké reaktivitě našly EP uplatnění v lepidlech, lisovacích a zalévacích hmotách, pojivech pro lamináty a v lakařských pryskyřicích. EP mají také dobrou odolnost proti vodě, roztokům alkálií a kyselin a některým rozpouštědlům.

Nejběžnějším typ epoxidových pryskyřic jsou produkty alkalické kondenzace epichlorhydrinu s 2,2-bis(4-hydroxyfenyl) propanem, známým pod triviálním názvem dian nebo bisfenol A. Nejprve dochází k alkalicky katalyzované adici epoxidové skupiny epichlorhydrinu na fenolický hydroxyl, potom proběhne odštěpení chlorovodíku ze vzniklých chlorhydrinetherů za současného vzniku epoxidových skupin:



Obr. 7: Alkalická kondenzace epichlorhydrinu s dianem

Molekuly diandiglycidyletheru dále reagují s dianem za vzniku vyšemolekulárních oligomerů:



Obr. 8: Vznik výšemolekulárního epoxidového oligomeru

Pro přípravu technických nízkomolekulárních oligomerů se používá velký nadbytek epichlorhydrinu, aby se potlačila reakce vedoucí ke vzniku vysokomolekulárních produktů. Běžně se připravují EP s molekulovou hmotností v intervalu 340 – 4000 g/mol.

Pro snížení viskozity EP za účelem kvalitní impregnace výztuže se EP mísí s rozpouštědly (dibutylftalát, dioltylftalát, fenylglycidylether atd.)

Vytvrzování epoxidových pryskyřic

Vytvrzování EP lze provádět několika způsoby. Nejčastěji používané postupy jsou:

polyadice probíhající na epoxidových skupinách (polymeračním činidlem jsou sloučeniny s volnými vodíkovými atomy)

polykondenzace na přítomných hydroxylových skupinách

polymerace epoxidových skupin (iniciace pomocí Friedel-Craftsových katalyzátorů, silných anorganických kyselin, aryl- a alkylků).

2.3.3 Fenolické pryskyřice (PR)

Fenolické pryskyřice jsou termosety s vysokou tvrdostí, vysokým modulem pružnosti a malou houževnatostí. Vznikají nejčastěji reakcí fenolu s formaldehydem. Pro speciální aplikace se používá i substituovaných fenolů a vyšších aldehydů.

Zhruba 90% fenolických pryskyřic jsou tzv. dvoustupňové pryskyřice (novolaky). Jsou to pryskyřice s molárním poměrem formaldehyd/fenol menším než 1 a za přítomnosti kyselého katalyzátoru. Dvoustupňová pryskyřice je termoplastická, protože nemá dost spojovacích methylenových vazeb pro síťování. Může být však vytvrzena použitím hexamethylentetraminu, který se teplem rozpadá za vzniku methylenových $-CH_2-$ spojovacích vazeb, které pryskyřici vytvrdí. Při vytvrzování dochází k uvolňování amoniaku, proto se této pryskyřici říká dvoustupňová.

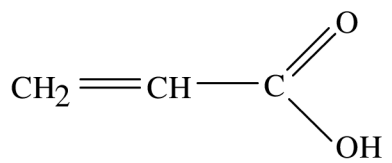
Jednostupňová pryskyřice (resol) je vyráběna reakcí formaldehydu s fenolem, přičemž molární poměr formaldehyd/fenol je větší než 1 a reakce je katalyzována alkalickým katalyzátorem. Při této reakci se jako produkt polykondenzace uvolňuje voda.

Fenolické pryskyřice se běžně používají jako základ lepidel pro laminování dřeva a velká část produkce je používána při výrobě překližky a laminovaných papírových panelů. Dále se využívá při výrobě brzdových destiček a brusných kotoučů, kde slouží jako pojivo brusných částic. Typickou aplikací jsou profily pro výrobu pochůzkových roštů, které jsou používány v oborech chemického průmyslu, kde je požadována velmi dobrá požární bezpečnost (vrtné plošiny).

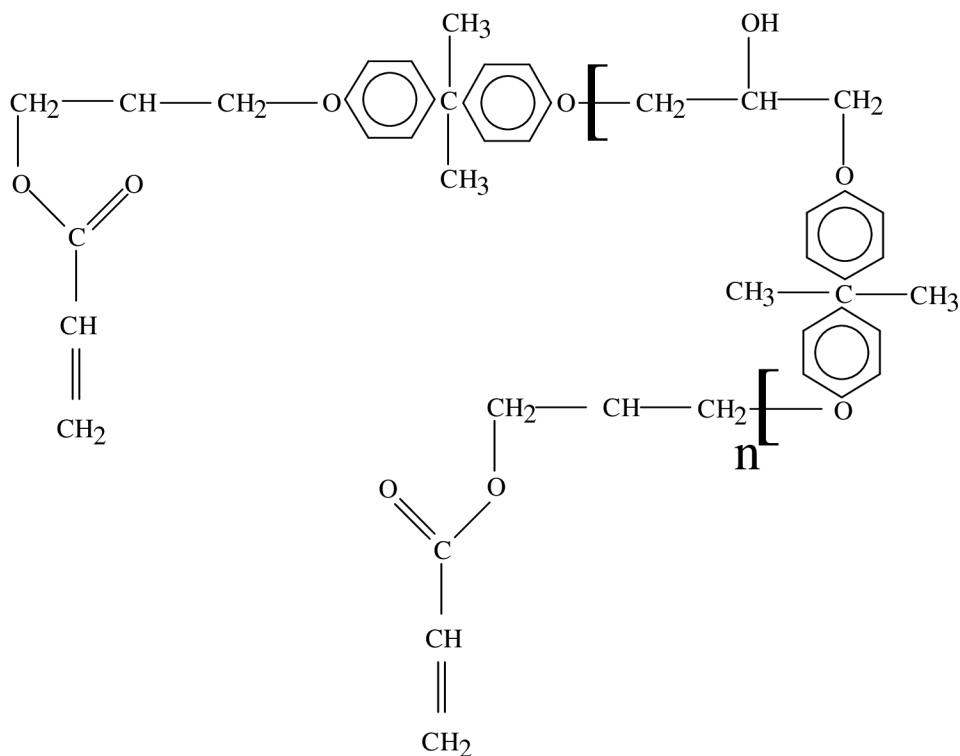
2.3.3 Vinylesterové pryskyřice (VE)

Vinylesterové pryskyřice (někdy také epoxidové vinylestery) jsou sloučeniny vzniklé reakcí dianových epoxidů a kyseliny akrylové.

Základními surovinami pro výrobu vinylesterů bisfenol A neboli dian a epichlorhydrin, stejně jako u epoxidových pryskyřic. Další složka, která dává VE charakter polyesteru, je kyselina akrylová



Při syntéze VE nejprve dochází k alkalické kondenzaci epichlorhydrinu s dianem stejně jako u EP (Obr. 7). Epoxidové skupiny vzniklých diandiglycidyletherů dále reagují s fenolickým hydroxylem dalšího dianu za vzniku výšemolekulárních epoxidových oligomerů (obr 8). V dalším kroku přípravy VE dochází k esterifikaci epoxidových skupin kyselinou akrylovou a vzniká řetězec zakončený reaktivními vinylovými $-\text{CH}=\text{CH}_2$ vazbami schopnými rychlé radikálové polyadiční reakce



Vytvrzování vinylesterových pryskyřic

VE pryskyřice se vytvrzují radikálovou polymerací C=C vazeb stejně jako UP. Nejčastěji používaným iniciátorem je dibenzoylperoxid. Pro dosažení optimálních vlastností lze VE dotvrzovat při zvýšených teplotách. Je to z toho důvodu, že při síťování se zvyšuje teplota skelného přechodu T_g , a v okamžiku, kdy T_g překročí teplotu vytvrzování, dojde k výraznému snížení pohyblivosti reagujících radikálů a monomerů, a tedy ke snížení pravděpodobnosti jejich srážek. K úplnému dotvrzení (100% konverze reaktivních vazeb) se tedy vytvrzovací teplota zvyšuje nad T_g .

Tabulka 3: Přehled mechanických vlastností některých typů matic [6]

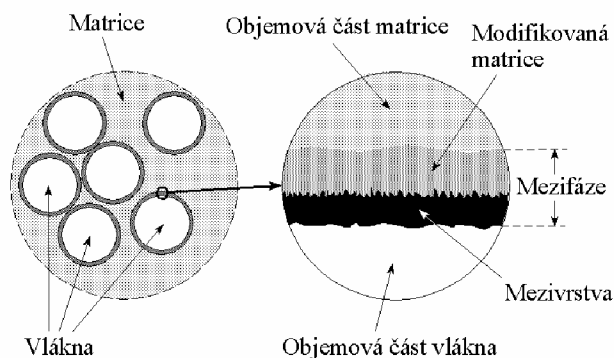
Pryskyřice	hustota (g/cm ³)	Modul pružnosti v tahu (Gpa)	Pevnost v tahu (Mpa)	Deformace do lomu (%)
Epoxydová	1,1 - 1,4	2,1 - 6,0	35 - 90	1 – 10
Polyesterová	1,1 - 1,5	1,3 - 4,5	45 - 85	1 – 5
Fenolická	1,3	4,4	50 - 60	1 – 3

2.4 Mezifáze

Jednou z velmi důležitých oblastí, které rozhodují o výsledných vlastnostech vláknových kompozitů, je oblast rozhraní mezi vyztužujícím vláknem a polymerní matricí. Tuto oblast nazýváme mezifází. Vlastnosti mezifáze určují velikost přenosu napětí z nepevné matrice do vláken a tím ovlivňují odolnost celé kompozitní struktury. V případě dokonalé adheze je napětí koncentrováno ve vláknech, a deformovatelná matrice je prakticky bez napětí. S nárůstem objemového podílu vláken vzrůstá význam mezifáze. Při obvyklém objemovém podílu 50-70% a průměru vláken 5-25 μm je vliv mezifáze na mechanické vlastnosti kompozitu dominantní. Špatná adheze vede ke ztrátě vyztužujícího efektu vláken a tedy ke snížení vlastností kompozitního materiálu. [6,7]

2.4.1 Vlastnosti mezifází

Pro pochopení situace v kompozitní mezifázi je důležité rozlišit pojmy „interphase“, což je třírozměrná oblast a „interface“, což je dvourozměrné rozhraní. Koncepce mezifáze je schématicky znázorněna na Obr. 9. V oblasti mezifáze (interphase) rozlišujeme dvě dvourozměrná rozhraní (interface): jednak je to rozhraní na povrchu vlákna (vlákno/mezifáze), které je relativně ostré, a jednak rozhraní v matrici (mezifáze/matrice), které je difúzní. V případě, že je vlákno povrchově upraveno, nachází se uvnitř mezifáze ještě třetí, vnitřní rozhraní mezivrstvy/modifikovaná matrice.



Obr. 9: Schématické znázornění kompozitní mezifáze [9]

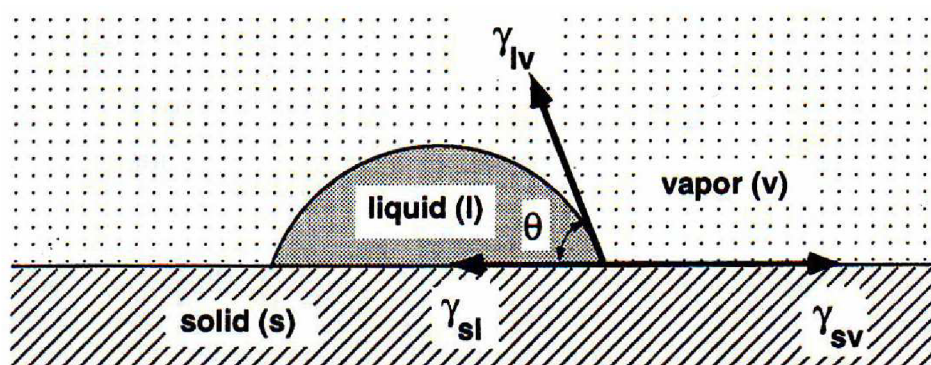
Mezifázi lze rozdělit na neřízenou a řízenou. Neřízená mezifáze vzniká, když jsou v kompozitu použita povrchově neupravená vlákna. Část matrice může být ovlivněna přítomností vláken a vzniklá mezifáze o tloušťce několika nanometrů až několika mikrometrů má stejné chemické složení jako polymer, ale jinou fyzikální mikrostrukturu [8]. Je velmi obtížné řídit tloušťku a strukturu těchto mezifází, proto se používají jen v nejjednodušších aplikacích. Řízenou mezifázi lze získat při použití mezivrstvy, která vznikla definovaným způsobem při speciálních povrchových úpravách vláken (apretace při výrobě, oxidace, plazmová polymerace atd.). Tyto mezivrstvy mají definované vlastnosti a strukturu.

2.4.1.1 Smáčení

Kápneme-li kapalinu na povrch tuhého tělesa, dojde po určité době k ustanovení rovnováhy kohezními silami v kapalině a adhezními silami mezi tuhým tělesem a kapalinou. Výsledný kontaktní úhel θ charakterizuje smáčení povrchu tuhého tělesa kapalinou (Obr. 10). Pro smáčení platí Youngova rovnice

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta,$$

kde γ_{sv} je povrchová energie tuhého tělesa, γ_{sl} je povrchová energie rozhraní tuhého tělesa a kapaliny a γ_{lv} je povrchová energie kapaliny. Z této rovnice plyne, že čím větší bude povrchová energie tuhého tělesa a čím menší bude povrchová energie rozhraní, tím menší bude kontaktní úhel a tedy dojde k lepšímu smáčení.

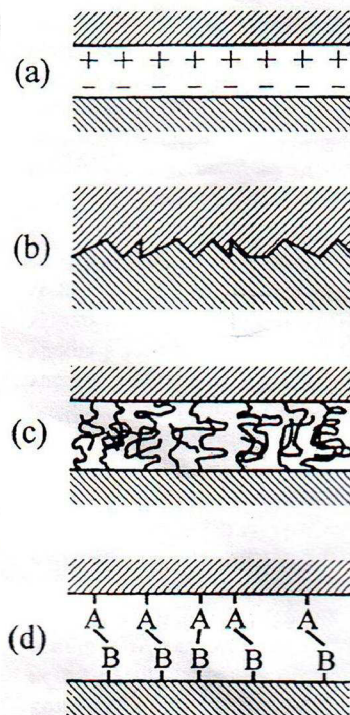


Obr. 10: Smáčení tuhého tělesa kapalinou [6]

Dobré smáčení je prvním předpokladem adheze mezi polymerem a vyztužujícím vláknem. V systémech, kde povrchová energie vláken je mnohem větší, než povrchová energie matrice, dochází k dobrému smáčení vláken maticí. Např. skleněná vlákna ($\gamma = 560 \text{ mJ.m}^{-2}$) jsou dobře smáčena UP maticí ($\gamma = 35 \text{ mJ.m}^{-2}$) [8]

2.4.1.2 Vazební typy

Dalším faktorem, který ovlivní kvalitu adheze, je druh vazby mezi dvěma stykovými plochami (Obr. 11). Při těsném kontaktu se vždy uplatní slabá vazba prostřednictvím van der Waalových sil. Jestliže povrchy nesou elektrický náboj opačné polarizace (Obr. 11 (a)), je vazba zpevněna elektrostatickou přitažlivou silou. V případě jisté drsnosti povrchů (Obr. 11 (b)) je adhezní vazba zprostředkována mechanicky. Pokud dojde ke vzájemné difúzi volných konců řetězců (Obr. 11 (c)), vazba se významně zpevní. Tohoto typu se využívá u kompozitů s termoplastickou maticí. Pokud dojde k chemické reakci mezi oběma povrchy, vznikne chemická vazba (Obr. 11 (d)). Tento vazební typ je nejpevnější a používá se pro výrobu kompozitů z povrchově upravených skleněných vláken a termosetových pryskyřic. [8]



Obr. 11: Typy adhezní vazby: (a) elektrostatické přitahování, (b) mechanická vazba vlivem drsnosti povrchů, (c) molekulární spletnice – interdifúze, (d) chemická vazba [8]

2.4.1.3 Pnutí při rozhraní

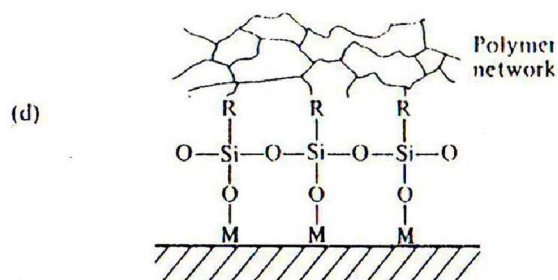
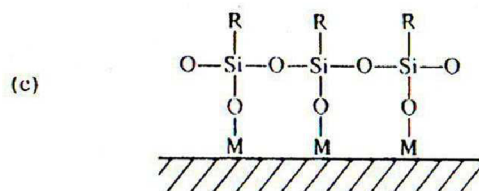
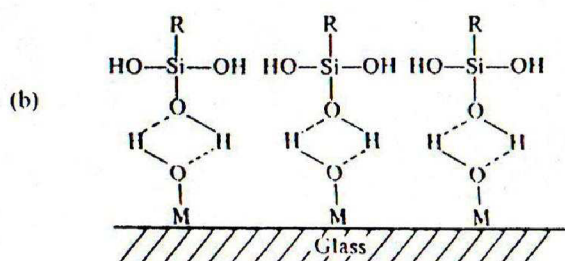
Adhezi podstatně ovlivňují pnutí při rozhraní materiálů. Tato pnutí lze rozdělit na tepelná pnutí vznikající při změnách teploty následkem rozdílných koeficientů tepelné roztažnosti materiálů, kdy příprava mezivrstev nebo vlastní výroba kompozitu může probíhat při vyšších teplotách a materiál je následně chlazen. Další kategorií jsou vlastní pnutí, která závisí na řadě faktorů, např. podmínky nanášení mezivrstev, objemové změny způsobené fázovou transformací nebo vytvrzováním termosetových pryskyřic. Vnitřní pnutí se obvykle snižuje temperováním. [8]

2.4.2 Příprava mezifází

Smyslem úprav vláken je zajištění lepšího smáčení a zpevnění vazby mezi vláknem a matricí. Tenké vrstvy, které jsou na vlákna deponovány, se označují jako vazební činidla. Pro povrchové úpravy skleněných vláken se jako vazební činidla nejčastěji používají organokřemičité sloučeniny (organosilany). Další možnou variantou je chemické roubování, a v poslední době se zkoumá možnost využití tenkých vrstev plazmových polymerů.

2.4.2.1 Silanová vazební činidla

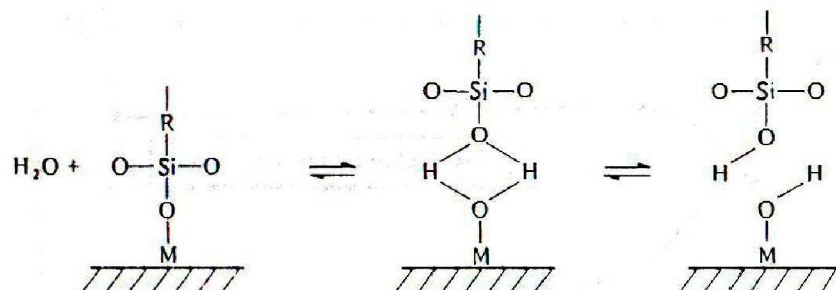
Nejrozšířenější jsou silanová činidla [11,12] s obecným vzorcem $R-Si-X_3$. Je to vícefunkční molekula, jejíž jeden konec reaguje s povrchem skleněného vlákna a druhý s polymerní fází. Části X představují hydrolyzovatelné skupiny, jako ethoxy, methoxy, případně Cl. Silan je hydrolyzován na odpovídající silanol (Obr. 12 (a)) a do tohoto vodného roztoku jsou ponořena vlákna. Molekuly silanolu vytvářejí vodíkové vazby s hydroxylovými skupinami vázanými na povrch vlákna (Obr. 12 (b)). Při následném sušení je voda odstraněna a dochází ke kondenzačním reakcím jak mezi molekulou silanolu a povrchem vlákna, tak i mezi sousedními molekulami silanolů (Obr. 12 (c)). Výsledkem je polysiloxanová vrstva chemicky vázaná k povrchu vlákna s R- skupinami směřujícími do vlákna. (Obr. 12 (d)). V případě, že matricí je termosetová pryskyřice, lze skupinu R- vybrat tak, aby reagovala s pryskyřicí během polymerace.



Obr. 12: Silanová vazební činidla: (a) hydrolyza, (b) chemisorpce, (c) kondenzace, (d) chemická vazba k matrici [1]

Vzniklá polysiloxanová vrstva je však hydrolyticky nestabilní [11] a rovnováha mezi jejím vznikem a rozpadem je dána koncentrací vody v systému. Při zvýšení koncentrace vody

je siloxanová vazba hydrolyzována (Obr. 13) a spojení vlákno–matrice je přerušeno. Po odstranění vody dochází k částečné obnově siloxanových vazeb. [8]

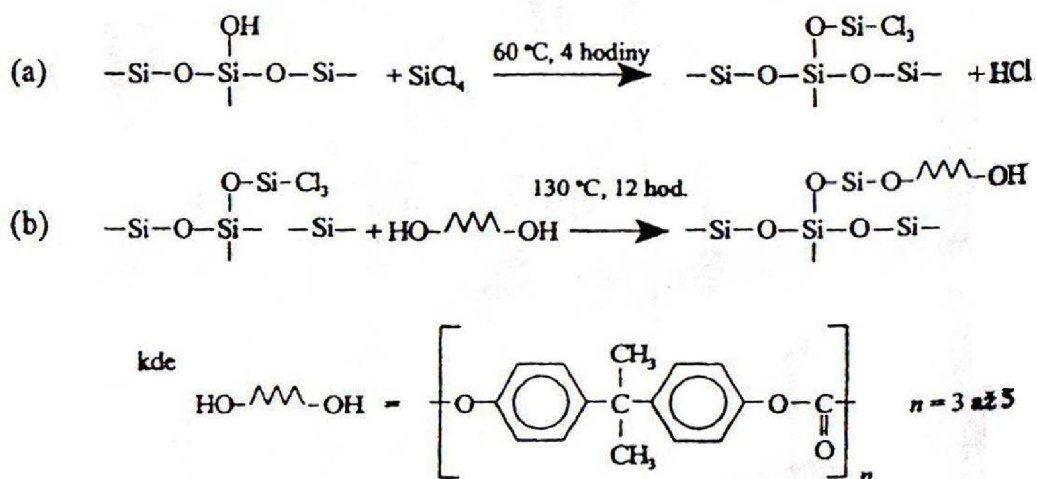


Obr. 13: Nestabilní siloxanová vazba [1]

2.4.2.2 Chemické roubování

Chemické roubování je snaha vytvořit hydrolyticky stabilní vazbu mezi vláknem a maticí naroubováním PC oligomeru nebo bisfenolu A na skleněné vlákno. Kovalentně vázané oligomery nahradí hydroxylové skupiny na povrchu skleněného vlákna a ochrání tak vlákno před degradací vlivem vlhkosti. Následkem interdifúze (kap 2.4.1.2) dojde k pevnému propojení s maticí.

Nejprve necháme reagovat povrch skleněných vláken s SiCl_4 při teplotě 60°C po dobu alespoň 4 hodin (Obr. 14 (a)), nezreagovanou část SiCl_4 odpaříme. Roztok (0,5%) PC oligomeru nebo bisfenolu A v chlorbenzenu přidáme k vláknům a reakce povrchu pokračuje při 130°C po dobu 12-ti hodin (Obr. 14 (b)). Poté následuje odstranění zbytku roztoku a sušení. Nevýhodou je tohoto procesu je produkce HCl a jeho negativní působení na technologická zařízení. [8]



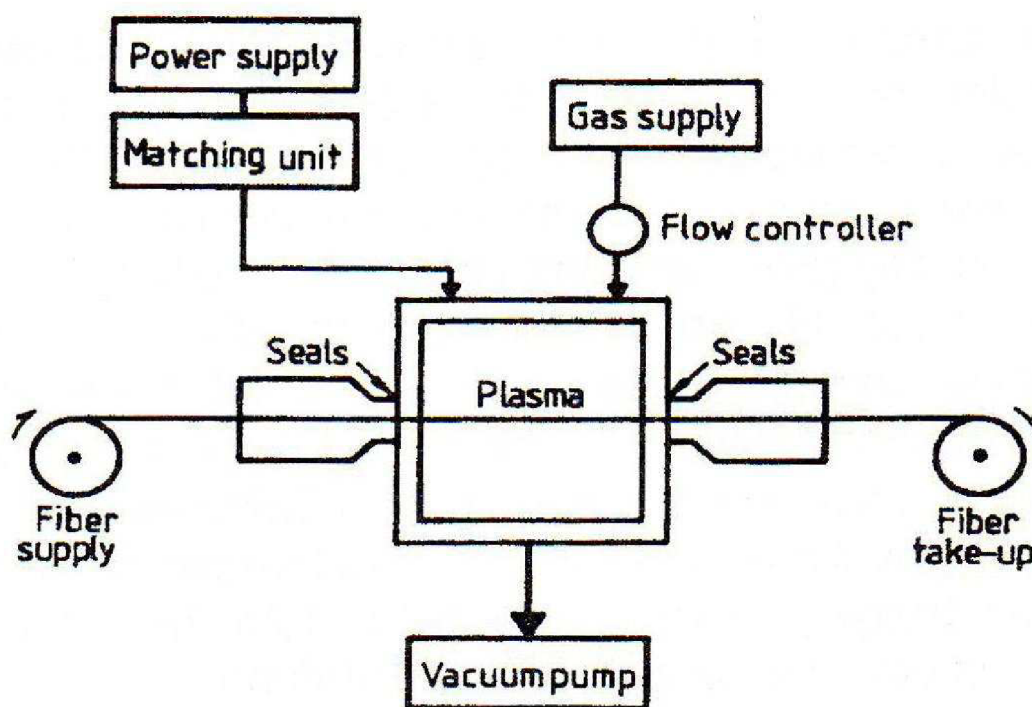
Obr. 14: Chemické roubování PC oligomeru [8]

2.4.2.3 Plazmová polymerace

Plazmová polymerace [13] je proces, při kterém aktivace organických par a plynů v nízkoteplotním plazmatu (např. doutnavý výboj) vede k formování polymerních materiálů. Molekuly monomerů a plynů jsou v plazmatu fragmentovány a ionizovány a vznikají tak excitované skupiny, volné radikály a ionty. Adsorbované aktivované fragmenty vzájemně rekombinují a vytvářejí plazmový polymer ve formě tenké vrstvy. Tento typ syntézy má atomový charakter na rozdíl od konvenčních radikálových a kondenzačních polymerací.

Vlastnosti plazmových polymerů jsou velmi variabilní. Výběrem vhodného monomeru a volbou depozičních podmínek (tlak, výkon) můžeme konstruovat polymerní materiály o různém složení, chemické struktuře, morfologii povrchu, a tím ovlivňovat jejich mechanické vlastnosti a reaktivnost k různým typům vláken a maticí. Lze vytvářet jak hydrofobní, tak hydrofilní plazmové polymery s povrchovou energií až 70 mJ.m^{-2} a upravovat tak smáčení vláken. Nanášení tenkých vrstev probíhá při nízkém tlaku ($0,1 - 100 \text{ Pa}$) v takřka bezvodém prostředí, což se projeví v hydrolytické stabilitě vazby vlákno-polymer.

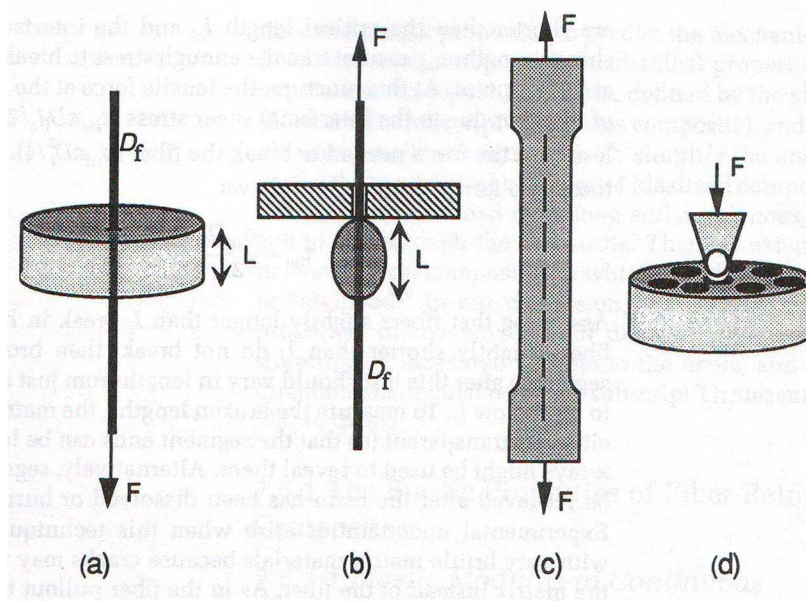
Plazmové polymery jsou tak potenciálně využitelné pro povrchové úpravy vláken a navíc umožňují studovat vztah mezi složením, strukturou, morfologií a mechanickými vlastnostmi mezifáze. [8]



Obr. 15: Schéma nízkoteplotního plazmatického reaktoru pro kontinuální úpravu vláken [6]

2.4.3 Měření pevnosti mezifází

Pevnost vazby mezi matricí a povrchově upravenými vlákny určuje elastické a lomové vlastnosti kompozitu. Na pevnosti této vazby se podílejí kohezní síly v mezivrstvě, ale také adhezní síly jak na rozhraní vlákno-mezivrstva, tak i na rozhraní mezivrstva-matrice. Pro stanovení kvantitativní informace o pevnosti vazby se používají experimenty s jedním vláknem zabudovaným do matrice. Bylo vypracováno několik metod (Obr. 16), které využívají namáhání mezivrstvy ve smyku, a umožňují stanovit tzv. *střední pevnost mezivrstvy ve smyku* τ_{int} za předpokladu dokonalé adheze. Tyto metody stanovují parametr τ_{int} buď přímo nebo nepřímo a jsou založeny na předpokladech, že vlákna jsou orientována ve směru namáhání, povrchová úprava a smáčení je podél vlákna stejné. To znamená, že nedochází ke koncentraci lokálního napětí, a že napětí podél vláken je konstantní.



Obr. 16: Metody pro měření pevnosti mezivrstvy ve smyku: (a) pull-out test, (b) microdroplet test, (c) fragmentační test, (d) mikroindentační test [10]

Přímými metodami pro měření τ_{int} je tzv. pull-out test (Obr. 16 (a)) a microdroplet test (Obr. 16 (b)). První z nich využívá vlákno zabudované v tenkém disku polymeru (matrice). V druhém případě je na vlákno připravena malá kapka polymeru. Pevnost ve smyku je pak dána silou F , potřebnou na vytažení vlákna z matrice připadající na plochu rozhraní

$$\tau_{\text{int}} = \frac{F}{\pi D_f L}.$$

Nepřímou metodou je fragmentační test (single-fibre fragmentation test), který spočívá v tahovém zatěžování modelového kompozitu s jedním vláknem (Obr. 16 (c)). Napětí z matrice se přenáší na vlákno prostřednictvím mezivrstvy. Se zvyšováním zátěže dochází k fragmentaci vlákna až do stavu saturace, kdy fragmenty jsou již natolik krátké, že napětí na vlákně je nedostatečné pro další fragmentaci. Střední pevnost je pak dána střední délkou fragmentu l_c a pevností vlákna σ_f při této délce

$$\tau_{\text{int}} = \frac{\sigma_f D_f}{2l_c}.$$

Aby bylo možné stanovit délku fragmentů, je třeba použít transparentní matrici nebo využít záření X, případně matrici spálit a anorganická vlákna proměřit. Trhlinky v křehké matrici ovlivní fragmentační test díky koncentraci lokálního napětí.

Problémem u předchozích metod je, že testovaná mezivrstva a příslušná rozhraní se mohou lišit od mezivrstvy a rozhraní v reálných kompozitech v důsledku jiné technologie výroby. Také průběh napětí bude jiný v přítomnosti více vyztužujících vláken. Tyto důvody spolu s použitím jednoduchých analytických modelů vedou k rozdílným hodnotám parametru τ_{int} při použití rozdílných metod. Jednotlivé metody jsou však vhodné pro srovnávací měření vláken s různými povrchovými úpravami.

Další nepřímou metodou je mikroindentační test (fibre microindentation test) (Obr. 16 (d)), který může být proveden na tenkém plátku kompozitu s řezem kolmo na směr vláken. Ve směru vlákna působí sonda, která vlákno vytlačuje ven z matrice. Potřebná síla je úměrná střední smykové pevnosti

$$\tau_{\text{int}} = A \left(\frac{4F}{\pi D_f^2} \right) \left(\frac{G_m}{E_f} \right)^{1/2},$$

kde první člen v závorkách je jmenovité napětí vlákna v tlaku, G_m je modul pružnosti matrice ve smyku, E_f je modul pružnosti vlákna v tahu a konstanta A je stanovena metodou konečných prvků a je funkcí vzdálenosti k nejbližšímu sousednímu vláknu. Obtíže této metody jsou spojeny s komplikacemi stanovení odpovídající síly F , která bývá ovlivněna porušením vlákna nebo matrice při testu, a nejistotou hodnoty konstanty A . [8]

Kromě metod, které jsou založeny na adhezi jednotlivých vláken, se mechanické vlastnosti kompozitů testují také na makrokompozitních vzorcích, které tvoří trámečky z vyztužujících vláken impregnovaných matricí. Mezi tyto metody patří Iosipescu shear test, definovaný normou ASTM D 5379, Two-rail and three-rail shear test (ASTM D 4255), Double notch shear test (ASTM D 3846), Short beam shear (ASTM D 2344).

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály

3.1.1 Vyztužující vlákna

Jako výztuž byla použita skleněná vlákna vyrobená z E-skla ve formě rovingu (1200 tex, průměr vláken 19 µm, výrobce Saint Gobain Vertex, a.s., Litomyšl, ČR).

Pro přípravu vzorků byla použita vlákna:

- bez povrchové úpravy (výroba leden 2008)
- komerční úprava P707 provedená výrobcem (výroba leden 2008)
- komerční úprava P707 provedená výrobcem (výroba duben 2005)
- laboratorní úprava depozicí plazmového polymeru (výroba leden 2008)

3.1.2 Polymerní matrice

Jako polymerní matrice byla použita nenasycená polyesterová pryskyřice (PES) Viapal VUP 4649 E(M), středně viskózní, na bázi kyseliny isoftalové se střední reaktivitou (výrobce Solutia Austria GmbH, Rakousko).

Základní parametry VIAPALu v expediční formě:

- Hustota při 20 °C: 1,13 g/cm³
- Objemové smrštění při vytvrzení: 8,3 obj. %
- Bod vzplanutí: 34 °C

Charakteristické vlastnosti VIAPALu ve vytvrzeném stavu:

- Hustota při 20 °C: 1,23 g/cm³
- Pevnost v tahu: 76 MPa
- Protažení: 4,2 %
- Ohybové napětí při zlomu: 3700 MPa
- Rázová houževnatost: 19 kJ/m²

Aditiva pryskyřice VIAPAL

Styren

- síťovací činidlo; transparentní kapalina

$M_r = 104,152 \text{ g/mol}$

$\rho_{20} = 0,906 \text{ g/cm}^3$

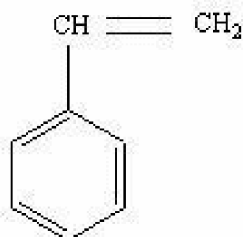
$\rho_{25} = 0,9012 \text{ g/cm}^3$

$T_t = -30,628 \text{ }^\circ\text{C}$

$T_v = 145,14 \text{ }^\circ\text{C}$

$T_{\text{uskladnění}} = 4 \text{ }^\circ\text{C}$

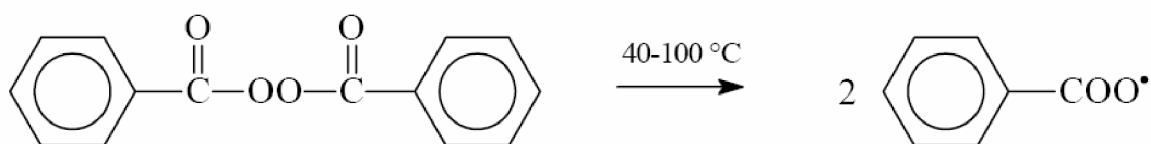
$T_{\text{vzplanutí}} = 31 \text{ }^\circ\text{C}$



- toxický, mutagen, podezřelý karcinogen
- snadno se adsorbuje kůží, dráždidlo
- citlivý na světlo (uskladňovat v temnu)

Peroxid 62 - dibenzoylperoxid;

iniciátor vytvrzení nenasycené polyesterové pryskyřice při nízkých a středních teplotách; bílá pasta



$M_r = 242,23 \text{ g/mol}$

$T_{\text{vzplanutí}} = 31 \text{ }^\circ\text{C}$

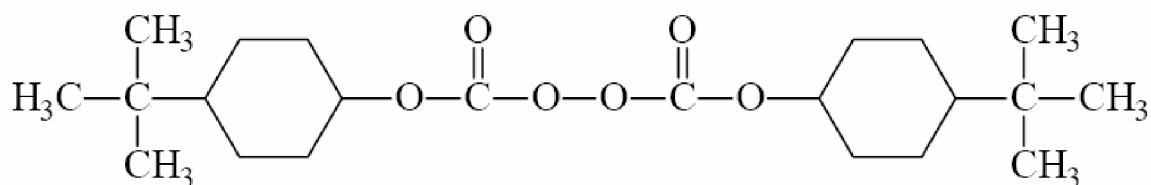
$T_t = 100 - 106 \text{ }^\circ\text{C}$ (rozklad)

$T_{\text{uskladnění}} = 2 - 8 \text{ }^\circ\text{C}$

- při zahřívání může explodovat
- silné oxidovadlo
- senzibilizátor

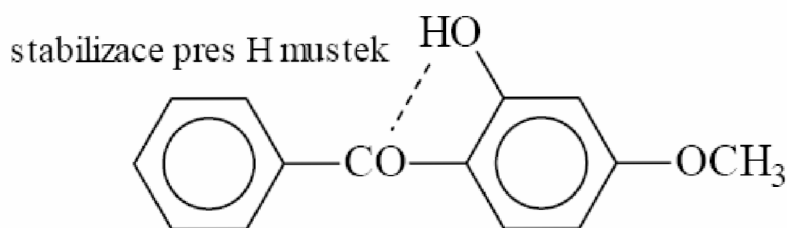
Perkadox 16 - di(4-terc-butylcyklohexyl)peroxydikarbonát;

vysokoteplotní iniciátor; bílý prášek



-uchovávat při teplotě pod $20 \text{ }^\circ\text{C}$

UVSORB MET (UV stabilizátor) - 2-hydroxy-4-methoxybenzofenon;
fotostabilizátor: absorbuje světlo a UV záření, čímž brání jejich průniku do polymeru a
fotoiniciaci korozních reakcí; žlutý prášek



$M_r = 228,25 \text{ g/mol}$

$T_v = 150-160 \text{ }^\circ\text{C}$

$T_t = 63,0 - 64,5 \text{ }^\circ\text{C}$

- dráždidlo

Separátor AXEL IMT-PUL 24 - směs primárních a sekundárních aminů s kopolymerem
mastných kyselin a esterů organických fosfátů;

lubrikant určený pro pultruzí vyráběné kompozity, zlepšuje smáčivost vláken a plniva, snižuje
viskozitu, čímž usnadňuje tok pryskyřice; viskózní kapalina

- $T_{\text{vzplanutí}} = 152 \text{ }^\circ\text{C}$

- $\rho_{25} = 0,960 \text{ g/cm}^3$ při $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Složení polymerní matrice v hm. %:

96,1 % VIAPAL VUP 4649

0,5 % Separátor Axel INPUL 24

1,0 % Iniciátor Peroxid 62

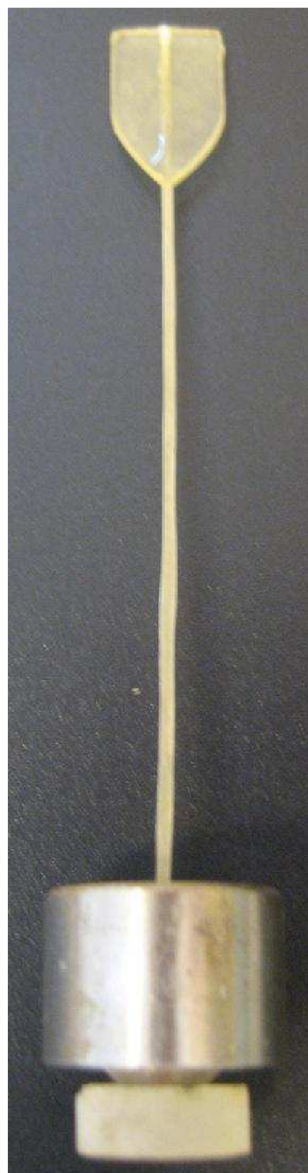
0,2 % Iniciátor Percadox 16

0,2 % Stabilizátor UVsorb MET

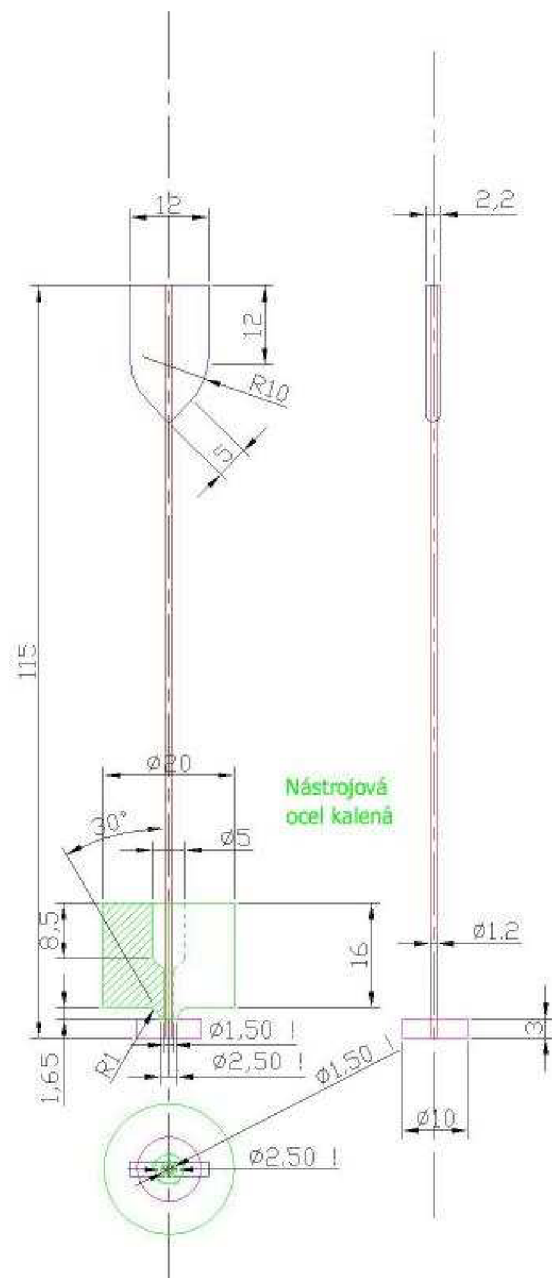
2,0 % Styren

3.2 Příprava vzorku

Pro přípravu vzorku modelového kompozitu (Obr. 17) byl použit svazek vláken (roving), na kterém bylo připraveno polymerní tělísko válcového tvaru. Tato metoda přípravy vzorku byla navržena proto, že metody založené na měření adheze mezi jednotlivým vláknem a matricí, popsané v kap. 2.4.3, mají špatně reprodukovatelné výsledky.



(a)



(b)

Obr. 17: Vzorek modelového kompozitu: (a) fotografie, (b) schéma

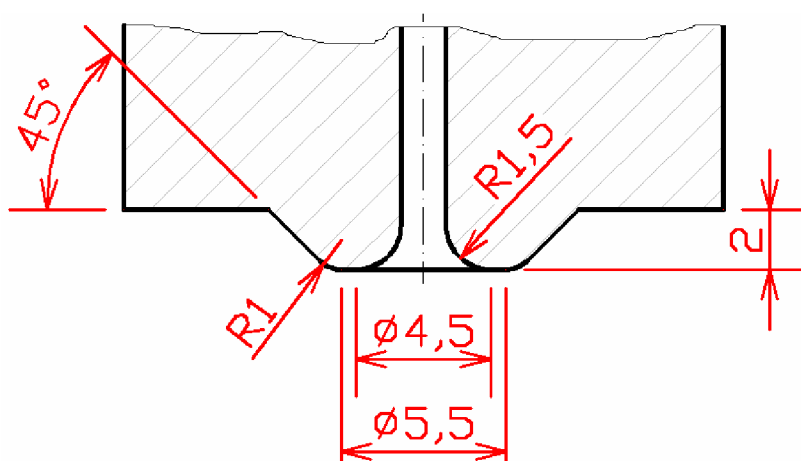
3.2.1 Technologie přípravy vzorku

Modelový vzorek kompozitu byl připraven následujícím způsobem. V polypropylenové nádobě byla připravena směs PES pryskyřice s příslušnými aditivami (složení viz kap. 3.1.2). Směs byla důkladně promíchána a ponechána 20 minut odstát. Mezitím byly nastříhány svazky vláken o délce 20 cm. Svazky byly pomocí skleněné tyčinky naimpregnovány v polymerní lázni a přebytečná pryskyřice byla jemně setřena pomocí pinzety potažené bužírkou.

Pro další postup byla použita lukoprenová forma. Svazek byl protažen otvorem o průměru 1 mm v jejím středu, aby vznikl kruhový průřez svazku. Lukoprenová forma byla vložena do skleněné Petriho misky s otvorem ve dně, kterým byl protažen impregnovaný svazek vláken. Dále byl svazek i s lukoprenovou formou v Petriho misce umístěn do sušárny a v dolní části zatížen, aby nedošlo k jeho ohybu. Otvor v lukoprenové formě byl pomocí injekční stříkačky naplněn pryskyřicí, čímž bylo kolem svazku vláken zhotoveno polymerní tělíčko válcového tvaru o rozměrech $d = 14 \text{ mm}$, $h = 5 \text{ mm}$ (Obr. 18). Takto připravený vzorek byl ponechán v sušárně k vytvrzení podle programu popsáno v kap. 3.2.2.

V dalším kroku přípravy byl na svazek umístěn ocelový přípravek (Obr. 19), který při tahové zkoušce slouží jako opora pro válcové polymerní tělíčko.

Na závěr bylo pomocí jiné lukoprenové formy v horní části vzorku zhotoveno ploché polymerní tělíčko, které slouží k bezpečnému uchycení vzorku do horní čelisti tahového zařízení tak, aby nedošlo k poškození skleněných vláken vlivem tlaku čelisti.



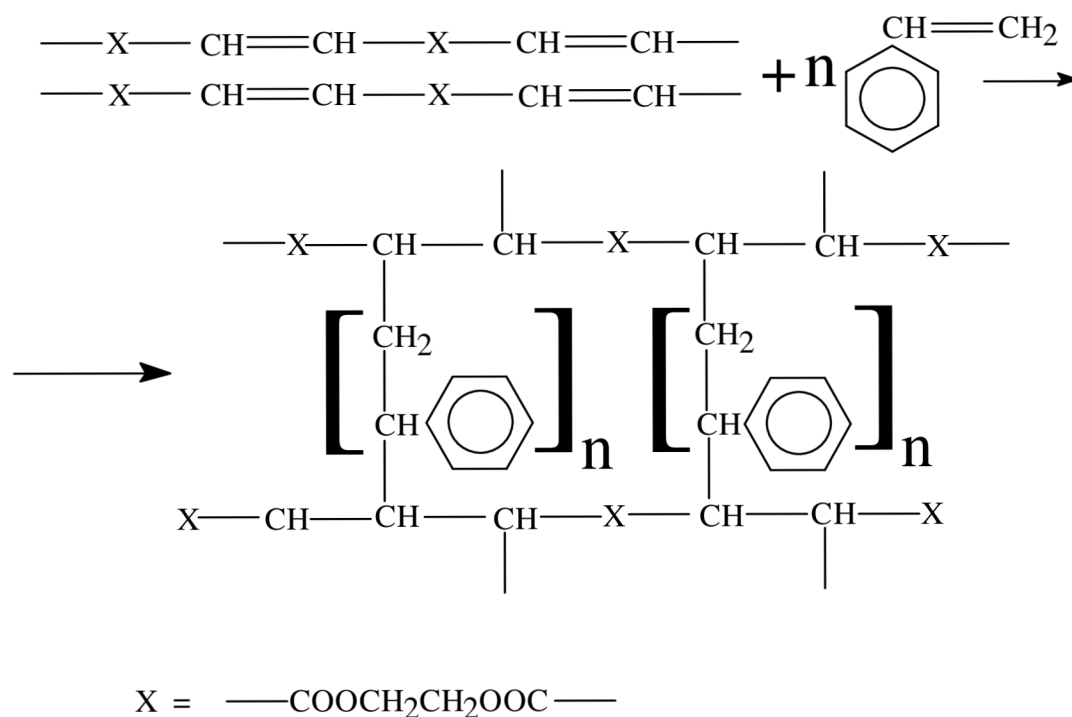
Obr. 18: Příprava polymerního tělíška na svazku skleněných vláken

Obr. 19: Rozměry ocelového přípravku

3.2.2 Vytvrzení pryskyřice [6]

PES pryskyřice se vytvrzují radikálovou kopolymerací se styrenem. Do kopolymerace vstupují vinylenové skupiny $-\text{CH}=\text{CH}-$ maleinanhydridových MJ (monomerní jednotka), které díky navázaným karbonylům snadno adují radikály.

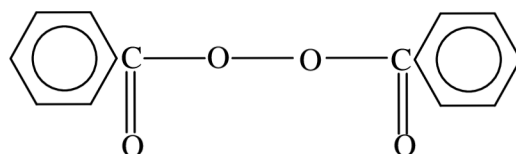
Schematicky lze kopolymerační reakci oligoesteru se styrenem znázornit následovně:



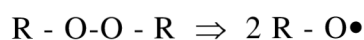
Radikálová kopolymerace je řetězová reakce. Jako taková má tři elementární děje: iniciaci, propagaci a terminaci.

Iniciace

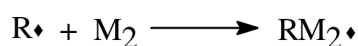
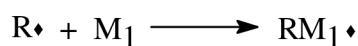
Pro iniciaci vytvrzování byl použit dibenzoylperoxid



Prvním krokem iniciace je rozpad dibenzoylperoxidu na primární radikály, který je iniciován termicky a probíhá podle následujícího schématu:



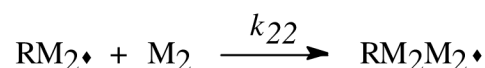
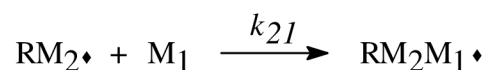
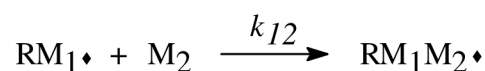
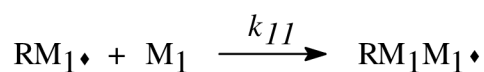
Druhým krokem procesu iniciace je atak nestabilní dvojné vazby v molekule oligoesteru nebo styrenu primárním volným radikálem R^* :



kde R^\bullet je iniciující radikál vzniklý rozpadem peroxidu, M_1, M_2 jsou molekuly různých monomerů (nenasycený polyester, styren). Výsledkem iniciace je tedy vznik sekundárního radikálu RM^\bullet , který v následující fázi růstu (propagace) atakuje další molekuly oligoesteru či styrenu za vzniku stále rostoucí 3D sítě.

Propagace

Na vzniklý sekundární radikál RM^\bullet se aduje řada dalších molekul monomeru za vzniku buď dlouhého řetězce (lineární polymerace za vzniku termoplastu) nebo za vzniku 3D síťové makromolekuly (termosety). Při reakci dvou různých monomerů rozlišujeme celkem čtyři elementární adiční reakce:



kde k_{ij} jsou rychlostní konstanty jednotlivých reakcí. První a čtvrtá rovnice je adicí monomeru 1 či 2 k radikálu vzniklému iniciací stejného monomeru, zatímco rovnice druhá a třetí jsou kopolymeračními adicemi, tzn., že se k iniciovanému monomeru jednoho typu aduje monomer druhého typu.

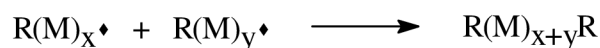
Poměry rychlostí adice radikálu na molekulu téhož monomeru k rychlosti adice radikálu na molekulu druhého monomeru

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

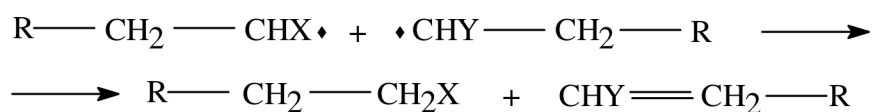
se nazývají kopolymerační parametry a charakterizují danou kopolymeraci a složení kopolymeru.

Terminace

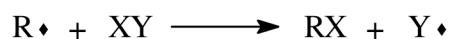
K terminaci růstu dochází, pokud je nějakým způsobem deaktivován radikál na rostoucí makromolekule. Jedním ze způsobů terminace je srážka dvou monofunkčních radikálů. Může dojít ke spojení srazivších se radikálů podle schématu:



Jinou možností terminace je disproportionace, kterou lze zapsat následující rovnicí:



Kromě těchto dvou základních terminačních reakcí je nutno ještě počítat s terminací mechanismem přenosu řetězců. Při tomto ději se rostoucí radikál nasytí při srážce s molekulou rozpouštědla, monomeru, nebo polymeru, přičemž zároveň vzniká nový radikál schopný dalšího růstu:



Teplotní průběh vytvrzování:

1. Nárůst na teplotu 45 °C za 5 min
2. Výdrž na 45 °C po 30 min
3. Nárůst na 100 °C za 30 min
4. Výdrž na 100 °C po 30 min
5. Nárůst na 140 °C za 30 min
6. Výdrž na 140 °C po 60 min
7. Samovolný pokles na laboratorní teplotu

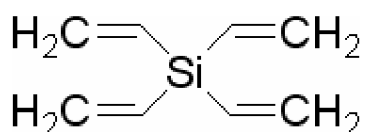
3.3 Použité metody

3.3.1 Depozice plazmového polymeru na svazek skleněných vláken

Pro úpravu povrchu skleněných vláken byla použita metoda plasmochemické depozice z plynné fáze (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition - PECVD).

Základem plazmové polymerace je srážka urychlené částice (elektronu, iontu) s monomerem za vzniku excitovaných fragmentů, volných radikálů a iontů. Adsorbované aktivované fragmenty vzájemně rekombinují a vytvářejí plazmový polymer ve formě tenké vrstvy na povrchu skleněného vlákna. [14]

Jako monomer byl použit tetravinylsilan, výrobce Sigma Aldrich [15]



Obr. 20: Strukturální vzorec tetravinylsilanu

Vlastnosti monomeru:

Čistota: 97 %

Bod varu: 130 – 131 °C

Index lomu: 1,461

Hustota: 0,8 g/cm³

Postup depozice tenkých polymerních vrstev

Svazek skleněných vláken byl před depozicí navázán na skleněný přípravek (Obr. 21) a umístěn do komory manipulátoru.



Obr. 21: Skleněný přípravek pro uchycení svazku skleněných vláken při depozici

Depozicí plazmového polymeru bylo upraveno celkem 5 sérií svazků skleněných vláken vždy po třech kusech. Pro každou sérii byly nastaveny odlišné depoziční podmínky. Níže jsou uvedeny tři základní depoziční postupy [17], které byly pro jednotlivé série pozměněny. Konkrétní podmínky pro jednotlivé depozice jsou uvedeny v tabulce.

Tabulka 4: Podmínky jednotlivých depozic [16]

Série	Postup	Depoziční doba [min.]	$F(TVS)$ [sccm] nastavená	$F(TVS)$ [sccm] skutečná	$F(O_2)$ [sccm]
1	A	4,5	2	0,16	0,6
2	A	30	2	0,16	0,6
3	B	30	2	0,16	0,6
4	C	10	7	0,56	5
5	B *	30	2	0,16	0,6

$F(TVS)$průtok tetravinylsilanu

$F(O_2)$průtok kyslíku

* Po depozici byl ještě 15 minut zapnut přívod monomeru a kyslíku. Až potom byl vpuštěn argon.

Depoziční postup A:

- Aparatura se vyčerpá systémem vývěv (difúzní a rotační olejová) na mezní tlak $2 \cdot 10^{-4}$ Pa (tlak je měřen v místě reaktoru nejvzdálenějším od čerpací soustavy měrkou Penning).
- Svazek skleněných vláken se umístí do komory manipulátoru a ta se vyčerpá na mezní tlak.
- Zprovozní se vymrazovací zařízení dolitím kapalného dusíku a zkontroluje se mezní tlak (pod $2 \cdot 10^{-4}$ Pa).
- Vpustí se 5 sccm kyslíku a průtok se upraví kulovým ventilem na tlak 4 Pa.
- Pomocí manipulátoru se do reaktoru vsune vzorek. Zažehne se pulzní výboj (25 W) po dobu 10 minut.
- Vypne se výboj, uzavře se tok kyslíku a vzorek se vysune z reaktoru do komory manipulátoru.
- Vpustí se 10 sccm argonu o průtoku 10 Pa, který se nastaví kulovým ventilem.
- Zažehne se pulzní výboj (25 W) při 10 sccm argonu po dobu 10 minut.
- Vypne se výboj a doladí se čerpací rychlost argonu kulovým ventilem na tlak 10 Pa.
- Uzavře se přítok argonu a vpustí se požadované množství monomeru (TVS nebo TVS s kyslíkem).
- Po ustálení podmínek se zapne pulzní výboj, který se případně doladí.
- Vzorek se vsune pomocí manipulátoru do reaktoru a nechá se příslušnou dobu deponovat.
- Po dokončení depozice se vypne výboj, uzavře se přívod monomeru a kyslíku.
- Otevře se kulový ventil a vpustí se 10 sccm argonu po dobu 60 minut.

- Vzorek se vysune z reaktoru do komory manipulátoru, který se zavzdušní a vzorek se vyjme.
- Celý systém se vyčerpá na mezní tlak.

Depoziční postup B:

- Aparatura se vyčerpá systémem vývěv (difúzní a rotační olejová) na mezní tlak $2 \cdot 10^{-4}$ Pa (tlak je měřen v místě reaktoru nejvzdálenějším od čerpací soustavy měrkou Penning).
- Svazek skleněných vláken se umístí do komory manipulátoru a ta se vyčerpá na mezní tlak.
- Zprovozní se vymrazovací zařízení dolitím kapalného dusíku a zkontroluje se mezní tlak (pod $2 \cdot 10^{-4}$ Pa).
- Vpustí se 10 sccm argonu o průtoku 10 Pa, který se nastaví kulovým ventilem.
- Vypne se tok argonu a vpustí se 5 sccm kyslíku.
- Pomocí manipulátoru se do reaktoru vsune vzorek. Zažehne se pulzní výboj (25 W) po dobu 10 minut.
- Vypne se výboj a uzavře se tok kyslíku.
- Vpustí se požadované množství monomeru s kyslíkem.
- Po ustálení podmínek se zapne pulzní výboj, který se případně doladí.
- Vzorek se vsune pomocí manipulátoru do reaktoru a nechá se příslušnou dobu deponovat.
- Po dokončení depozice se vypne výboj, uzavře se přívod monomeru a kyslíku.
- Otevře se kulový ventil a vpustí se 10 sccm argonu po dobu 60 minut.
- Vzorek se vysune z reaktoru do komory manipulátoru, který se zavzdušní a vzorek se vyjme.
- Celý systém se vyčerpá na mezní tlak.

Depoziční postup C:

- Aparatura se vyčerpá systémem vývěv (difúzní a rotační olejová) na mezní tlak $2 \cdot 10^{-4}$ Pa (tlak je měřen v místě reaktoru nejvzdálenějším od čerpací soustavy měrkou Penning).
- Svazek skleněných vláken se umístí do komory manipulátoru a ta se vyčerpá na mezní tlak.
- Zprovozní se vymrazovací zařízení dolitím kapalného dusíku a zkontroluje se mezní tlak (pod $2 \cdot 10^{-4}$ Pa).
- Vpustí se 10 sccm argonu o průtoku 10 Pa, který se nastaví kulovým ventilem.
- Vypne se tok argonu a vpustí se 5 sccm kyslíku.
- Pomocí manipulátoru se do reaktoru vsune vzorek. Zažehne se pulzní výboj (25 W) po dobu 10 minut.
- K 5 sccm kyslíku se připustí požadované množství monomeru, aniž by se vypnul pulzní výboj.
- Po ustálení podmínek se zapne pulzní výboj, který se případně doladí.
- Vzorek se vsune pomocí manipulátoru do reaktoru a nechá se příslušnou dobu deponovat.
- Po dokončení depozice se vypne výboj, uzavře se přívod monomeru a kyslíku.
- Otevře se kulový ventil a vpustí se 10 sccm argonu po dobu 60 minut.

- Vzorek se vysune z reaktoru do komory manipulátoru, který se zavzdušní a vzorek se vyjme.
- Celý systém se vyčerpá na mezní tlak.

Po depozici plazmového polymeru byl svazek vláken odstřižen ze skleněného přípravku, vložen do exsikátoru a pomocí vodní vývěvy byl odsán vzduch. Svazek byl takto ponechán po dobu 24 hodin z důvodu zlepšení smáčivosti skleněných vláken pryskyřicí [17]. Po této době bylo na svazku vláken vyrobeno polymerní tělísko (kap. 3.2.1).

3.3.2 Výpočtové modelování kompozitního tělíska metodou konečných prvků

Metoda konečných prvků (MKP, anglicky FEM = Finite Element Method) je numerická metoda sloužící k simulaci průběhů napětí, deformací, vlastních frekvencí, proudění tepla atd. na vytvořeném fyzikálním modelu. Její princip spočívá v diskretizaci spojitého kontinua do určitého (konečného) počtu prvků, přičemž zjišťované parametry jsou určovány v jednotlivých uzlových bodech. MKP je užívána především pro kontrolu již navržených zařízení, nebo pro stanovení kritického (nejnamáhanějšího) místa konstrukce.

Pro modelování byl použit software Ansys 11.0.

Materiálové vlastnosti použité pro výpočet (E , ν , σ , σ_y)

Vlákno:

$$E = 70 \text{ GPa}$$

$$\nu = 0,22$$

$$\sigma = \sigma_y = 2,7 \text{ GPa}$$

$$\sigma = \sigma_y = 1,2 \text{ GPa (vlákno bez povrchové úpravy)}$$

Matrice:

$$E = 3,2 \text{ GPa}$$

$$\nu = 0,38$$

$$\sigma = \sigma_y = 80 \text{ MPa}$$

Popis výpočtového modelu

Výpočtové simulace byly nejprve provedeny pro výpočty vztahující se k výšce a průměru válečku

Při výpočtech vztahujících se k výšce válečku byl kompozit zatěžován deformačně, a to posuvem 0,4 mm. Sledovanou veličinou byla síla ve vlákně a smykové napětí v meridiánovém řezu v závislosti na různých výškách válečku.

Při výpočtech vztahujících se k průměru válečku byl kompozit zatěžován rovněž deformačně posuvem 0,4 mm. Sledovanou veličinou byla síla ve vláknech kompozitu v závislosti na různých průměrech válečku.

Na základě výsledků předchozích výpočtů (kap. 4.1) byly pro další výpočty použity rozměry:

Výška válečku = 4 mm.

Průměr válečku = 10 mm

Při dalších výpočtech byly sledovány následující veličiny při určitém typu zatížení:

Zatížení silové – velikost síly 110 N, vnitřní průměr břitu 1.5 mm

Sledovaná veličina:

- redukované napětí dle podmínky MOS [18]
- kontaktní tlak
- smykové napětí v meridiánovém řezu

Zatížení silové – velikost síly 1620 N, vnitřní průměr proměnný od 1.3 mm až do 1.8 mm

Sledovaná veličina:

- smykové napětí v meridiánovém řezu

Zatížení deformační – posuv 0.4 mm, vnitřní průměr proměnný od 1.3 mm až do 1.8 mm

Sledovaná veličina:

- síla ve vláknech

3.3.3 Tahová zkouška vzorku na univerzálním zkušebním zařízení Zwick

Tahová zkouška modelového vzorku kompozitu hodnotí kvalitu adheze mezi skleněnými vlákny a polyesterovou pryskyřicí. Po ukončení tahové zkoušky byla vyhodnocena síla potřebná k vytržení svazku skleněných vláken z polyesterové matrice. Pro zamezení zkreslení výsledku vlivem různé výšky polymerního disku byla maximální síla naměřená u jednotlivých vzorků vztahována k výšce disku. Dále byla vypočtena hodnota maximálního smykového napětí na rozhraní vlákno/polymer dle vztahu

$$\sigma = \frac{F}{\pi \cdot d \cdot h},$$

kde F je síla potřebná k vytržení svazku skleněných vláken z polyesterové matrice, d je průměr svazku skleněných vláken a h je výška polymerního disku.

Takto vypočtená hodnota je ale pouze orientační, neboť nelze přesně změřit plochu rozhraní vlákno/polymer. Orientační hodnota průměru svazku vláken použitá pro výpočet smykového napětí byla $d = 0,9$ mm.

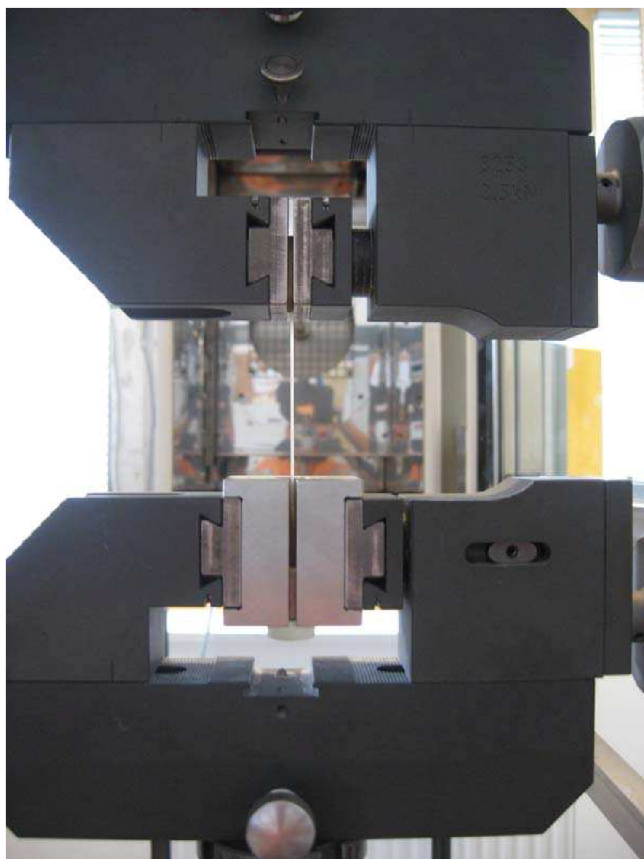
Pro tahovou zkoušku modelového vzorku kompozitu bylo použito Univerzální zkušební zařízení Zwick (Materials testing machine Zwick) Z010/TH2A od firmy Zwick-Roell (Obr. 22)



Obr 22: Univerzální zkušební zařízení Zwick

Postup tahové zkoušky

Modelový vzorek kompozitu s ocelovým přípravkem byl vložen do ocelové předlohy, která byla upnuta do spodní čelisti univerzálního zkušebního zařízení Zwick. Ploché polymerní tělíčko na opačné straně vzorku bylo upnuto do horní čelisti (Obr. 23). Po kontrole správného nastavení přístroje a testovacích podmínek byla spuštěna tahová zkouška.



Obr. 23: Upnutí vzorku do čelistí univerzálního zkušebního zařízení Zwick

Nastavení přístroje pro tahovou zkoušku:

Pozice horní pohyblivé zarážky:	1380 mm
Pozice dolní pohyblivé zarážky:	530 mm
Aktuální rozteč čelistí:	52 mm
Horní hranice síly:	9000 N

Nastavení testu:

Typ zatěžování:	Deformační
Rychlost zatěžování:	1 mm/min
Ukončení testu při poklesu síly pod 50% maximální síly	

Hodnota předpětí:	5 N
Rychlost předpětí:	1 mm/min
Vynulování síly po předpětí	

Zaznamenávání dat:	časový interval 0,5 s
--------------------	-----------------------

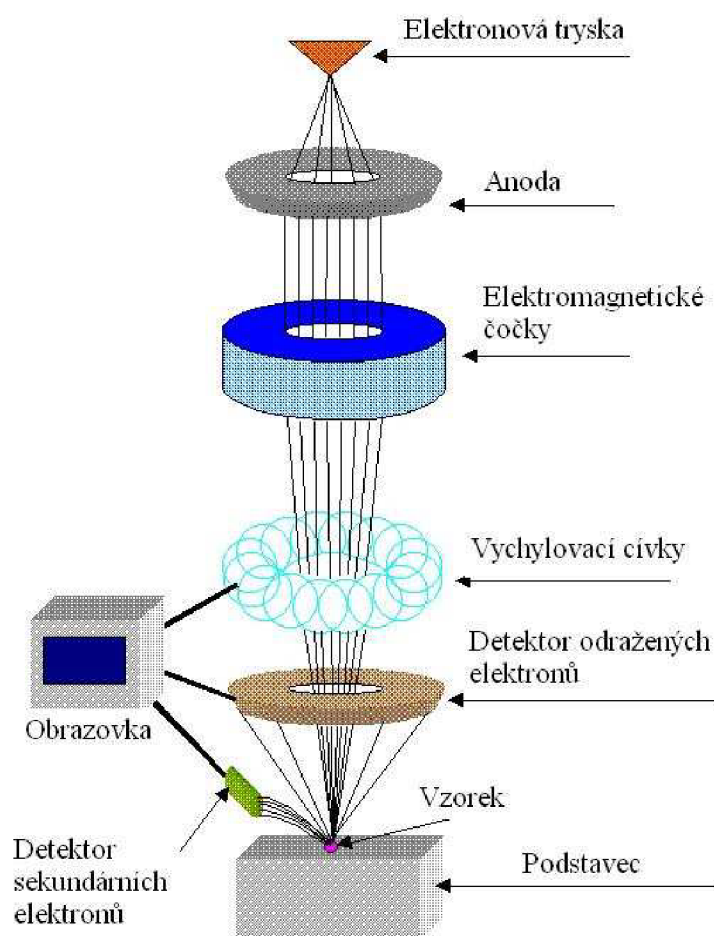
3.3.3 Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy – SEM) umožňuje pozorování kovových nebo pokovených suchých vzorků s výraznou morfologií povrchu nebo částic. K dosažení obrazu v SEM musí být vzorek zbaven organických nečistot a umístěn ve vakuové komoře, aby dopadající elektronový svazek i odražené nebo vyražené elektrony nebyly rozptylovány srážkami s molekulami vzduchu.

Informace o struktuře a složení látek z povrchu vzorků lze získat detekcí elektronů různých druhů a pro jejich zachycení jsou mikroskopy vybavovány různými typy detektorů, nejčastější pro odražené a vyražené elektrony.

Funkce SEM je znázorněna na Obr. . Elektronová tryska emituje paprsek elektronů, které jsou urychlovány anodou. Paprsek je fokusován soustavou elektromagnetických čoček do co nejmenší stopy, která dopadá na pozorovaný preparát. Pomocí vychylovacích cívek elektronový paprsek přejíždí po povrchu pozorovaného preparátu v řádcích. Dopadem primárního paprsku jsou z preparátu vyráženy sekundární elektrony. Ty jsou přitahovány k detektoru a dopadají na scintilátor s fotonásobičem. Elektrický signál z fotonásobiče je zesílen a určuje intenzitu elektronového paprsku na obrazovce.

Pro pozorování byl použit rastrovací elektronový mikroskop Philips XL 30.

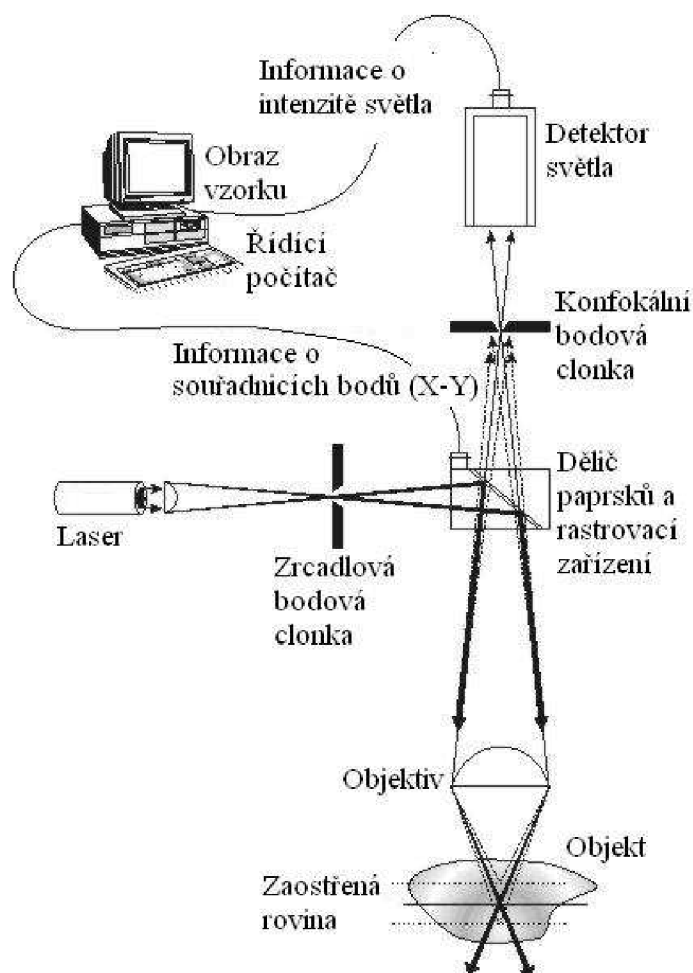


Obr. 24: Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu

3.3.5 Konfokální laserová rastrovací mikroskopie

Konfokální laserová rastrovací mikroskopie (Confocal laser scanning microscopy - CLSM) je optická zobrazovací technika založená na rastrování laserového paprsku po vzorku. Princip metody je znázorněn na Obr.

Zdrojem světla je laserový paprsek, světlo prochází úzkou štěrbinou a je zaostřeno do jednoho bodu vzorku. Světlo emitované z tohoto bodu je pak snímáno detektorem. Aby dopadlo na detektor, musí opět projít úzkou štěrbinou, která leží v místě, kam objektiv zaměřuje světlo ze zaostřeného bodu objektu. Světlo emitované z osvětlených, ale nezaostřených bodů je fokusováno mimo štěrbinu a do detektoru nedopadá. Signál z detektoru je odeslán do počítače, který zároveň dostává informaci o souřadnicích snímaného bodu. Tímto způsobem je bod po bodu proskenován celý objekt v různých optických rovinách. Toto skenování je automatizováno a ovládáno řídicím počítačem. Z nashromážděných informací počítač sestaví celkový obraz. [19]



Obr. 25: Schéma konfokální mikroskopie (čárkovaně jsou vyznačeny paprsky pocházející z mimoohniskových rovin, které jsou zadrženy konfokální bodovou clonkou, a proto nedopadají na detektor světla) [19]

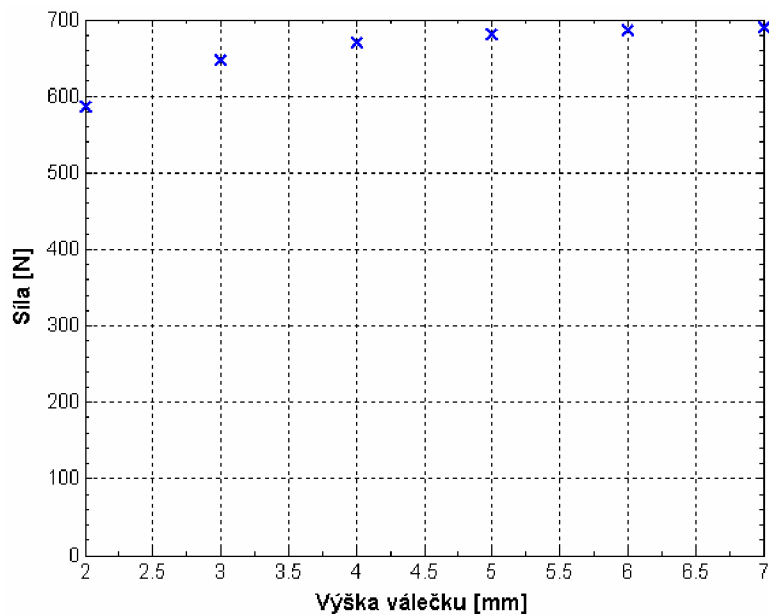
Pro pozorování vzorků byl použit konfokální mikroskop LEXT OLS 3000 (Výrobce Olympus, Japonsko)

Specifikace konfokálního mikroskopu LEXT OLS 3000 [20]:

Osvětlení:	Semikonduktorový laser Halogenová lampa (s dichroickým zrcadlem)
Objektiv:	5x, 10x, 20x, 50x, 100x
Optické zvětšení:	1x až 6x
Celkové zvětšení:	120x až 14400x
Zorné pole:	2560 x 2560 μm až 21 x 21 μm
Rozlišení:	0,12 μm
Rozsah pohybu v ose Z:	10 mm
Rozlišení v ose Z	0,01 μm
Maximální výška vzorku:	100 mm
Plocha podstavce:	100 x 100 mm
Nosnost podstavce:	10 kg

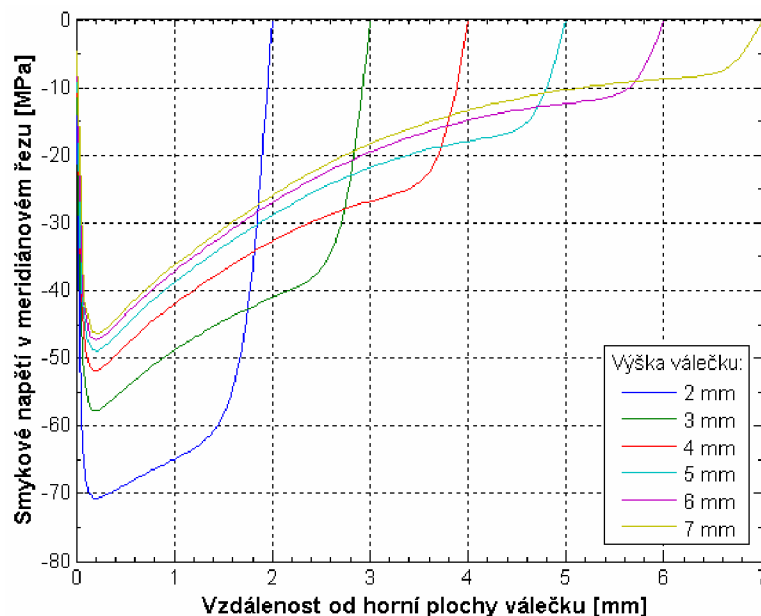
4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Výpočtové modelování kompozitního tělíska metodou konečných prvků



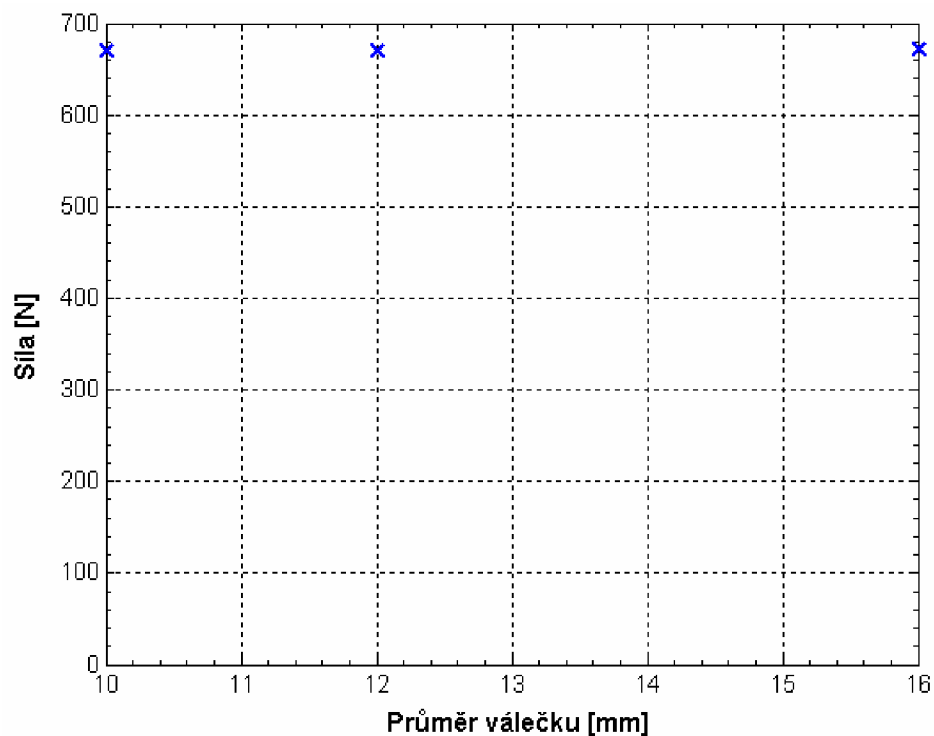
Obr. 26: Vliv výšky válečku na velikost síly ve vláknech

Z výsledků výpočtů je vidět, že přibližně od výšky válečku 4 mm nedochází již k výrazným změnám, resp. výška válečku 4 mm by měla být chápána jako hranice. Pod touto hranicí se velikost síly mění výrazně, nad touto hranicí se mění již nepodstatně.



Obr. 27: Vliv výšky válečku na smykové napětí v merid. řezu

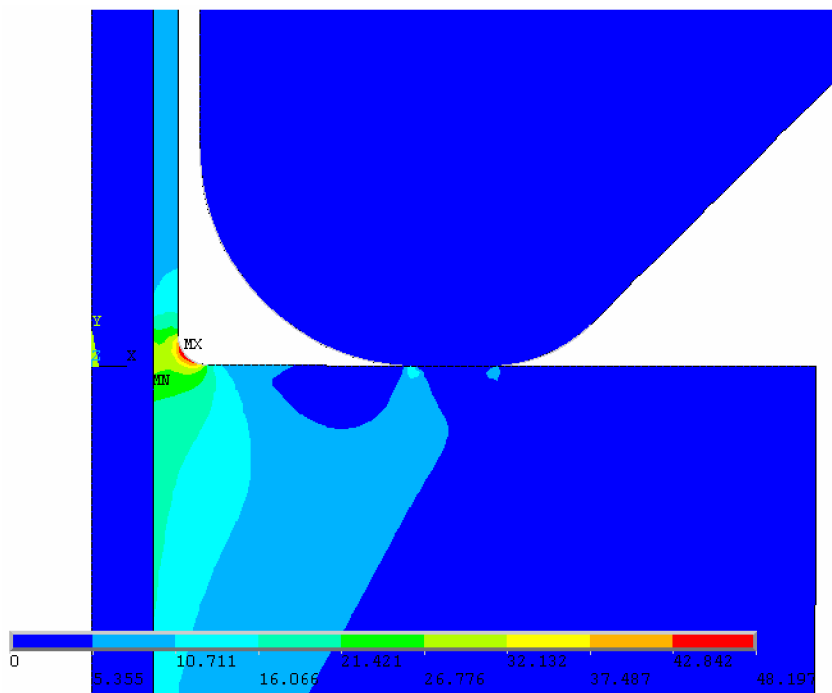
4 mm hranice výšky vyplývá i z průběhu smykového napětí v meridiánovém řezu.



Obr. 28: Vliv průměru válečku na velikost síly ve vláknech

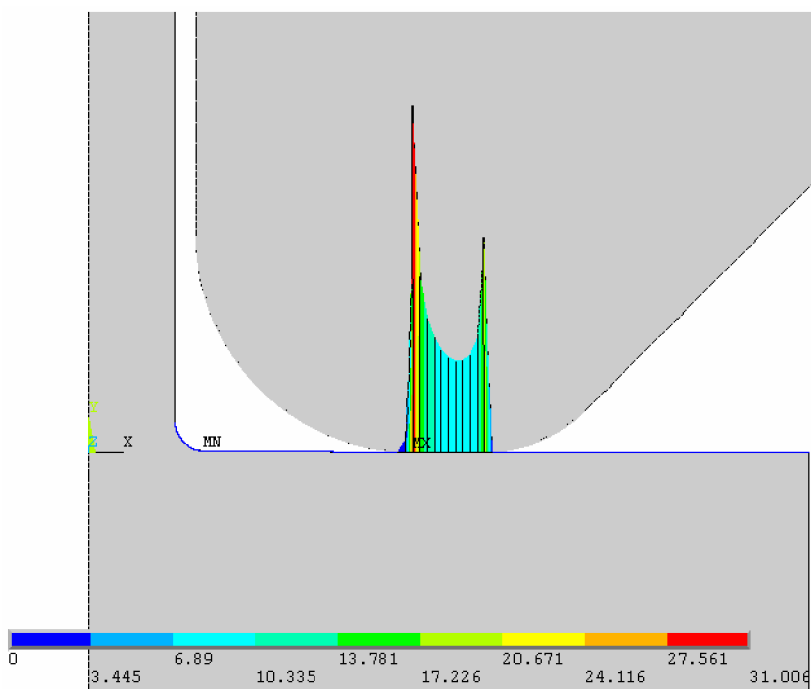
Z grafu je patrné, že průměr válečku neovlivňuje velikost síly ve vláknech.

Předchozí výsledky, vztahující se především k výšce válečku, ukázaly, že optimální výška válečku se pohybuje mezi hodnotami 4 až 5 mm. Pod hodnotou výšky válečku 4 mm se výrazně mění síla ve vláknech kompozitu a tomu odpovídající smykové napětí v meridiánovém řezu. Nad hodnotou výšky 5 mm jsou již změny síly, či smykového napětí nepodstatné.



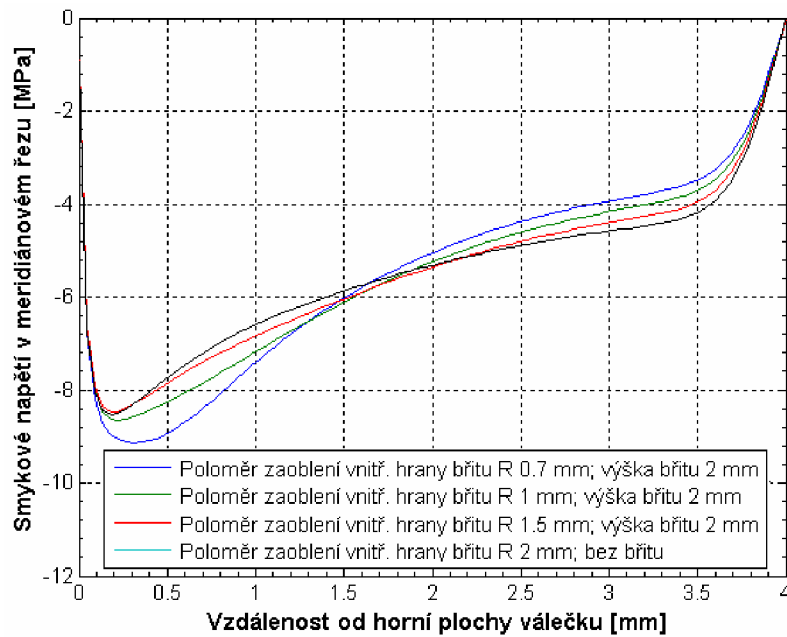
Obr. 29: Redukované napětí dle podmínky MOS (*Hodnoty v MPa*)

Max. redukované napětí je v místě přechodu z válečku na pryskyřičí obalená vlákna. Pod břitem tedy nehrozí nebezpečí vzniku trhlin, které by mohly ovlivnit porušení kompozitu.



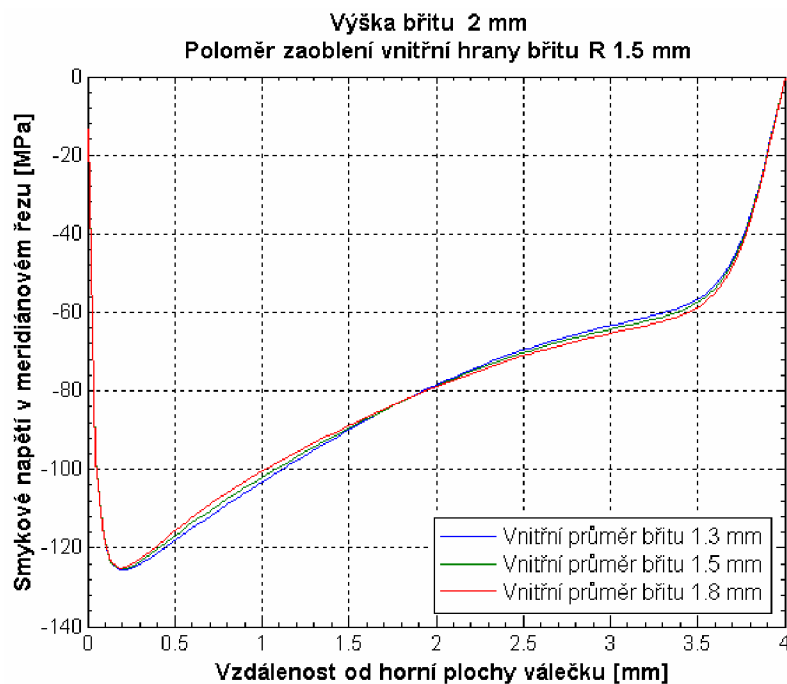
Obr. 30: Kontaktní tlak (*Hodnoty v MPa*)

Max. hodnota kontaktního tlaku 31 MPa odpovídající poloměru zaoblení vnitřní hrany břitu R1,5 mm je nejnižší ve srovnání s menšími poloměry zaoblení vnitřní hrany břitu.



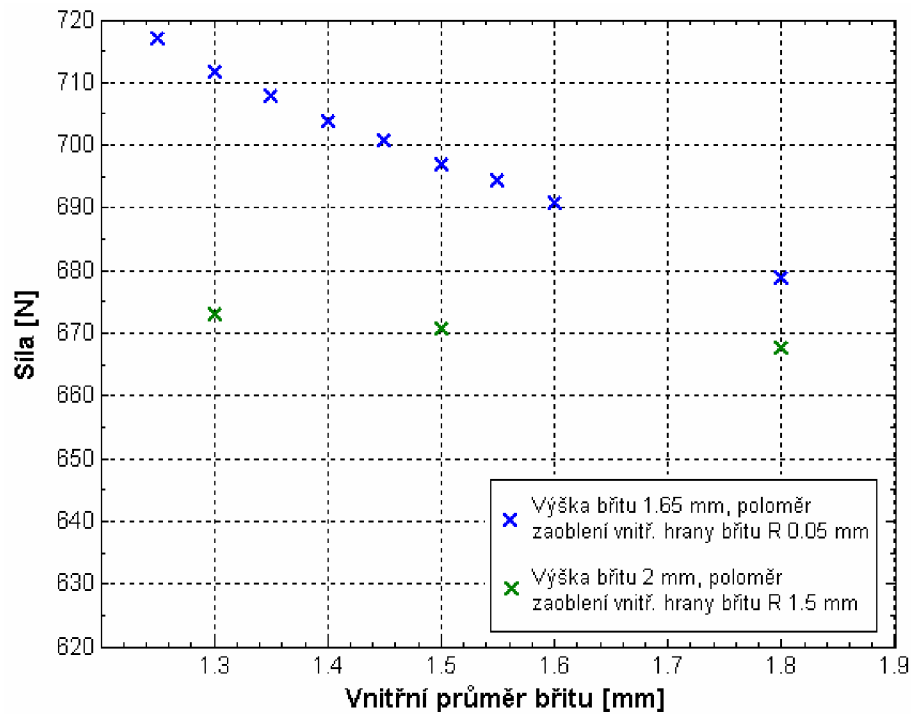
Obr. 31: Smykové napětí v meridiánovém řezu (*Zatížení silou 110 N*)

Porovnáním průběhů smykového napětí v tomto grafu je vidět, že při poloměru zaoblení vnitřní hrany břítu R 1,5 mm již nedochází ke změně průběhu smykového napětí. Nedochází k ovlivnění smykového napětí břítem.



Obr. 32: Smykové napětí v meridiánovém řezu (*Zatížení silou 1620 N*)

Z grafu je patrné, že smykové napětí v meridiánovém řezu je nezávislé na vnitřním průměru břítu.



Obr. 33: Síla ve vlákně

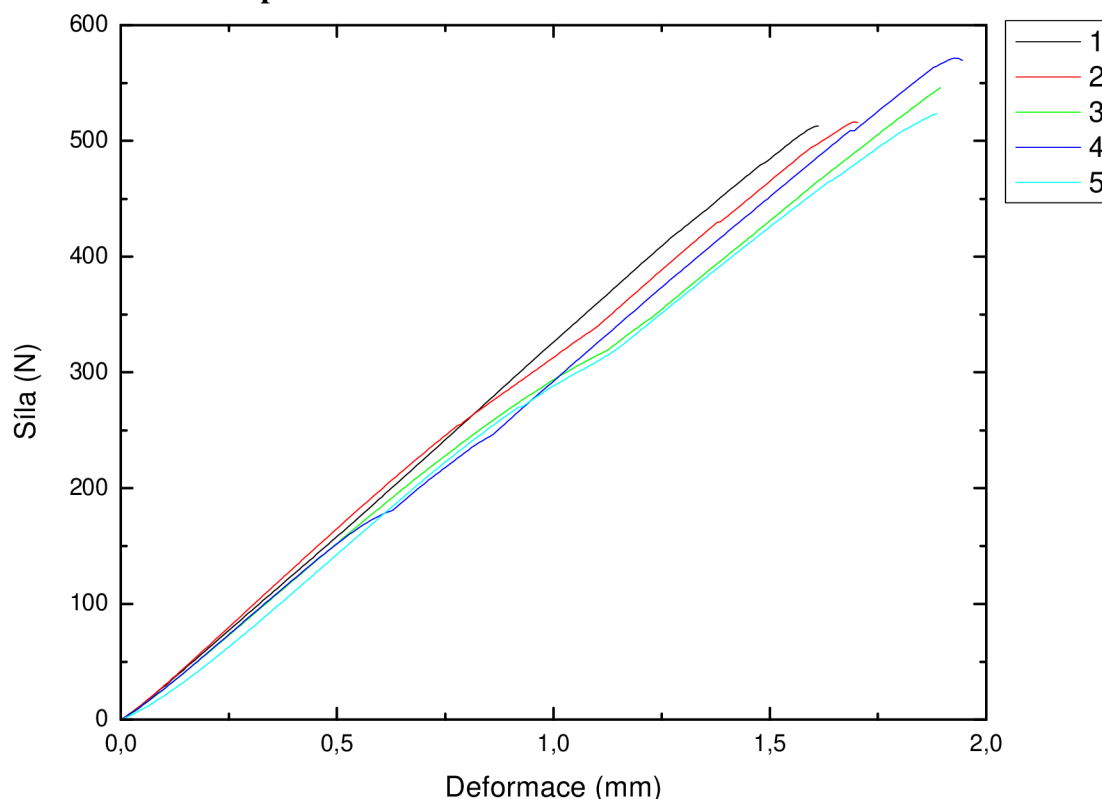
Při poloměru zaoblení vnitřní hrany bříty R 1,5 mm a výšce bříty 2 mm je síla ve vlákně téměř nezávislá na vnitřním průměru bříty. Rozdíl činí pouze cca 5 N mezi nejmenším a největším vnitřním průměrem bříty, a to při síle ve vlákně okolo 670 N.

Výpočtové simulace prokázaly, že při této konkrétní úpravě bříty (přípravku):

- Max. redukované napětí není pod břítem
- Smyk. napětí v merid. řezu nezávisí na poloměru zaoblení vnitř. hrany bříty
- Smyk. napětí v merid. řezu nezávisí na vnitřním průměru bříty
- Síla ve vlákně je téměř nezávislá na vnitřním průměru bříty

4.2 Tahová zkouška vzorku na univerzálním zkušebním zařízení Zwick

4.2.1 Komerčně upravená vlákna



Obr. 34: Tahové křivky vzorků připravených z komerčně upravených vláken (úprava P 707, vyrobeno r. 2005); zatěžováno rychlostí 1 mm/min

Tabulka 5: Vyhodnocení tahových křivek (P 707, r. 2005)

č. vzorku	h (mm)	F (N)	F/h (N/mm)	σ (MPa)
1	4,90	523	107	37,8
2	5,00	571	114	40,4
3	4,82	512	106	37,6
4	4,81	516	107	37,9
5	4,88	546	112	39,6
		Průměr = 534	Průměr = 109	Průměr = 38,7
		Relativní odchylka = 4,6 %	Relativní odchylka = 3,3 %	Relativní odchylka = 3,3 %

h výška polymerního disku

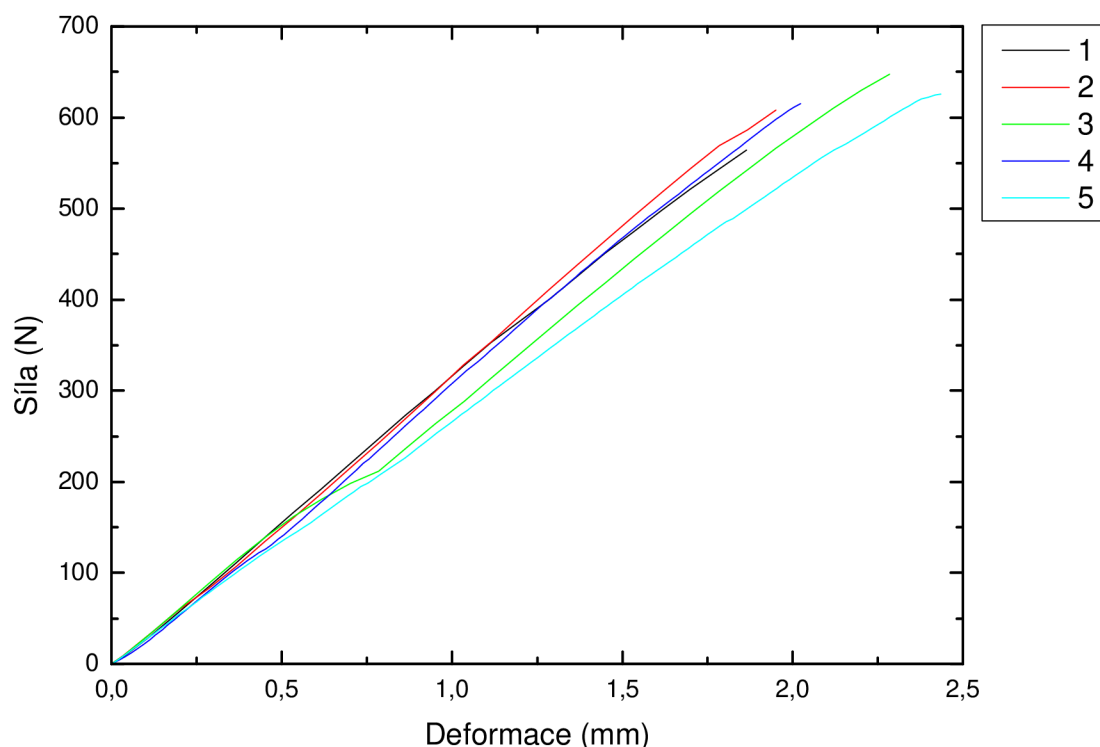
Fsíla potřebná k vytržení svazku vláken z polymerního disku

F/hsíla vztažená k výšce polymerního disku

σ orientační hodnota smykového napětí na rozhraní vlákno/polymer (hodnota je vypočtena pro průměr svazku $d = 0,9$ mm)

Obr. 34 ukazuje tahové křivky vzorků, pro jejichž výrobu byla použita komerčně upravená vlákna vyrobená roku 2005. Střední hodnota maximální síly vztažené k výšce polymerního disku je zde 109 N/mm.

Křivky mají téměř lineární průběh, mírné odchylky od lineárního trendu jsou pravděpodobně způsobené postupným napínáním jednotlivých vláken během tahového zatížení.



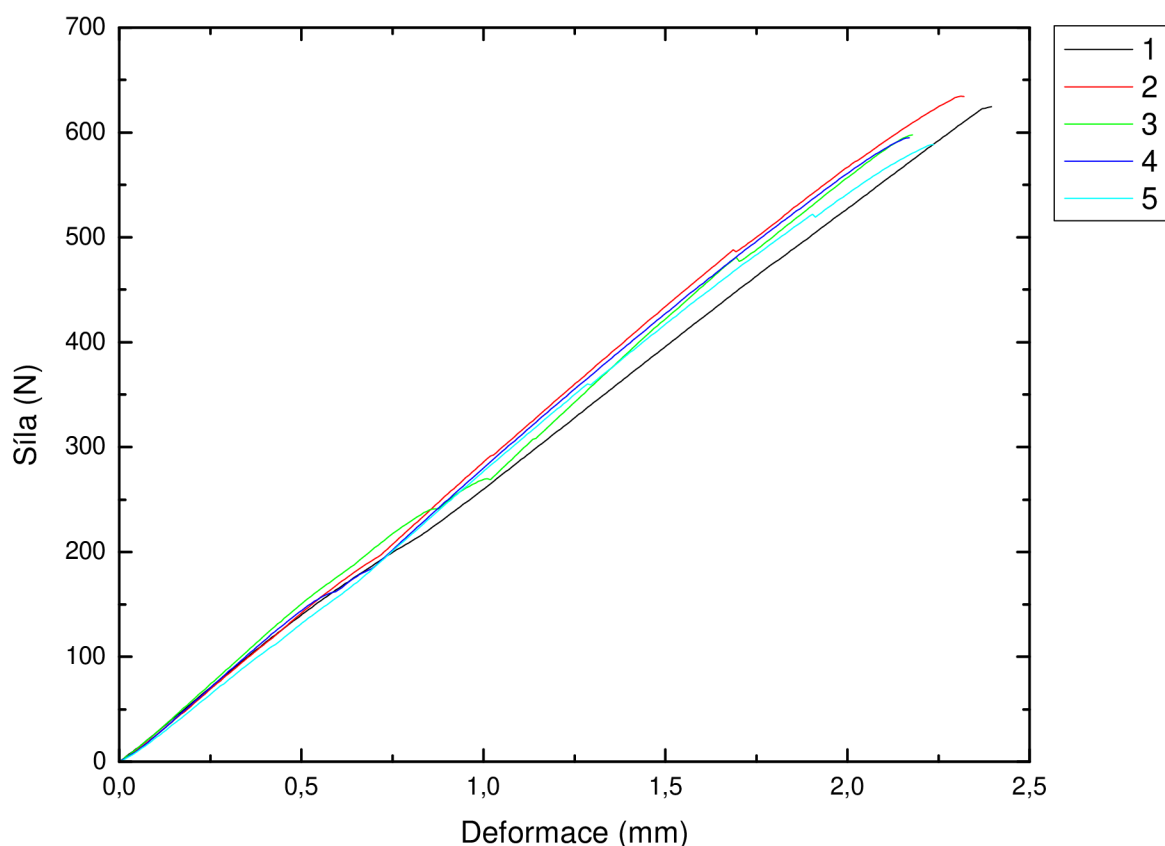
Obr. 35: Tahové křivky vzorků připravených z komerčně upravených vláken (úprava P 707, vyrobeno r. 2005); zatěžováno rychlostí 10 mm/min

Tabulka 6: Vyhodnocení tahových křivek (P 707, r. 2005; deformace 10 mm/min)

č. vzorku	h (mm)	F (N)	F/h (N/mm)	σ (MPa)
1	4,98	626	126	44,5
2	4,86	564	116	41,1
3	5,12	608	119	42,0
4	4,85	647	133	47,2
5	5,18	615	119	42,0
		Průměr = 612	Průměr = 123	Průměr = 43,3
		Relativní odchylka = 5,0 %	Relativní odchylka = 5,7 %	Relativní odchylka = 5,7 %

Na Obr. 35 jsou uvedeny tahové křivky vzorků připravených ze stejných vláken jako v předešlém případě, rychlost tahového zatěžování zde však byla zvolena desetinásobná, tj. 10 mm/min. Střední hodnota maximální síly vztážená k výšce polymerního disku je zde 123 N/mm, což je o 11 % více než při zatěžování rychlostí 1 mm/min. Tento nárůst síly je způsoben tím že materiál má méně času reagovat na působící napětí, což se projevuje zvýšením meze pevnosti.

Z relativní odchylky výsledků měření vyplývá, že měření při této rychlosti je méně přesné než v předchozím případě. Pro všechna následující měření byla tedy zachována rychlost tahové deformace 1 mm/min.



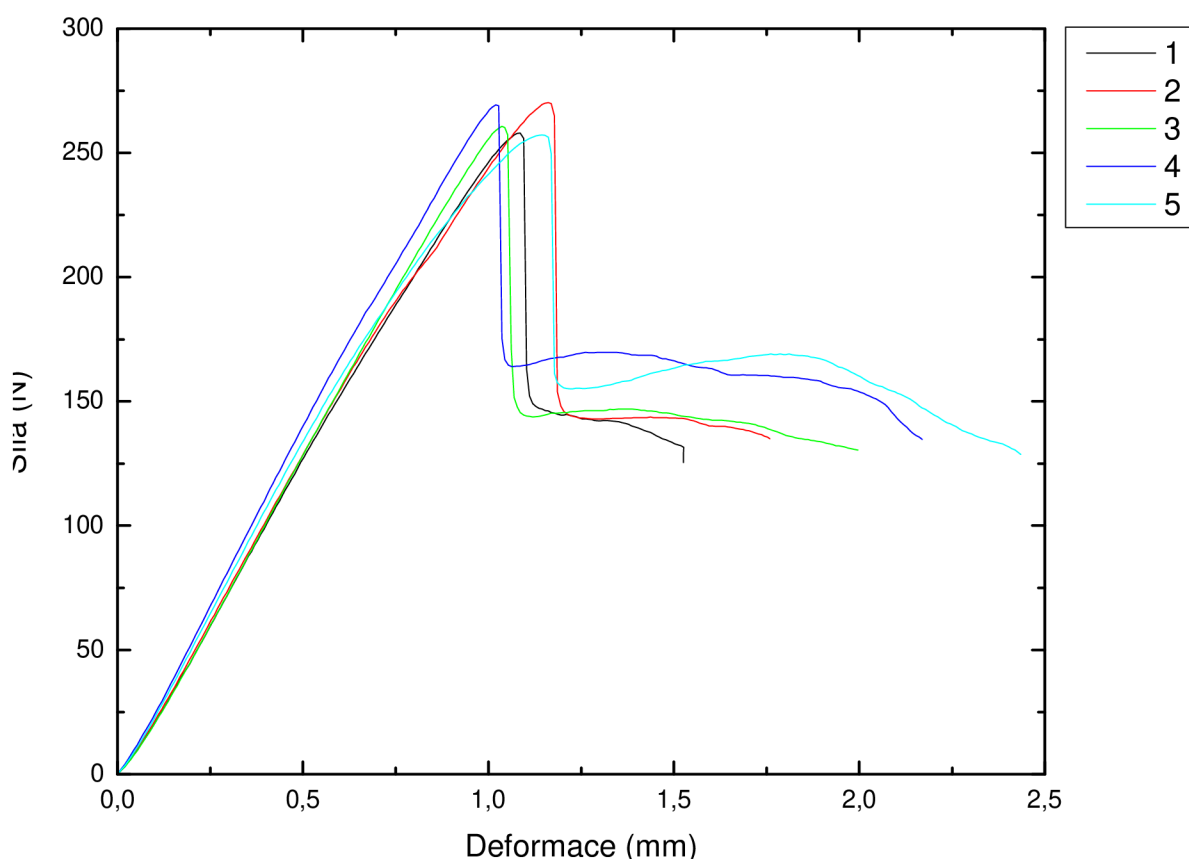
Obr. 36: Tahové křivky vzorků připravených z komerčně upravených vláken (úprava P 707, vyrobeno r. 2008)

Tabulka 7: Vyhodnocení tahových křivek (P 707, r. 2008)

č. vzorku	h (mm)	F (N)	F/h (N/mm)	σ (MPa)
1	5,02	598	118	41,8
2	4,91	634	123	43,5
3	4,98	625	125	44,2
4	5,11	588	119	42,4
5	4,389	595	117	41,6
		Průměr = 608	Průměr = 121	Průměr = 42,7
		Relativní odchylka = 3,3 %	Relativní odchylka = 2,6 %	Relativní odchylka = 2,6 %

Obr. 36 ukazuje tahové křivky vzorků, pro jejichž výrobu byla použita komerčně upravená vlákna vyrobená roku 2008. Střední hodnota maximální síly vztažené k výšce polymerního disku je zde 121 N/mm, což je o 10 % více než při použití vláken vyrobených v roce 2005. Tento rozdíl vypovídá o tom, že kvalita povrchové vrstvy, a tedy i adheze vláken k matrici, se v průběhu času snižuje. Proto je třeba pro výrobu kompozitních materiálů používat nově vyrobená vyztužující vlákna.

4.2.2 Vlákna bez povrchové úpravy



Obr. 37: Tahové křivky vzorků připravených z vláken bez povrchové úpravy (vyrobena r. 2008)

Tabulka 8: Vyhodnocení tahových křivek (Vlákna bez povrchové úpravy, r. 2008)

č. vzorku	h (mm)	F (N)	F/h (N/mm)	σ (MPa)
1	5,02	257	51	18,1
2	4,91	269	59	19,4
3	4,98	259	52	18,4
4	5,11	269	53	18,6
5	4,89	257	53	18,6
		Průměr = 262	Průměr = 53	Průměr = 18,6
		Relativní odchylka = 2,4 %	Relativní odchylka = 2,5 %	Relativní odchylka = 2,5 %

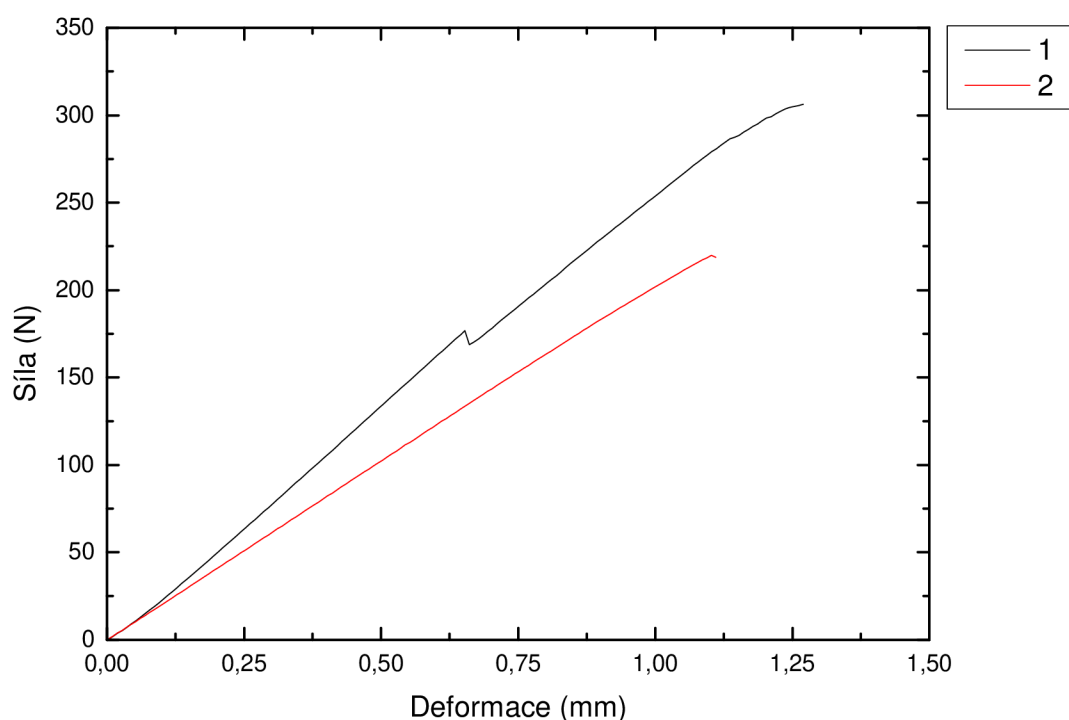
Obr. 37 ukazuje tahové křivky vzorků, pro jejichž výrobu byla použita čistá vlákna vyrobená roku 2008, povrchově upravená pouze čistou vodou bez přidavku funkčních organosilanových činidel. U těchto vláken by nemělo dojít k chemickému provázání povrchu vláken s matricí, adheze by měla být způsobena pouze vzájemným třením mezi oběma materiály.

Střední hodnota maximální síly vztažená k výšce polymerního disku je v tomto případě 53 N/mm, což je sice méně než polovina hodnoty naměřené u povrchově upravených vláken, ovšem pořád je to relativně vysoké číslo. Tento výsledek vypovídá o tom, že kurčité

chemické reakci mezi povrchem vláken a polymerní matricí došlo i v tomto případě. Je to způsobeno nečistotou vody použité pro úpravu vláken, která obsahovala zbytky organosilanových činidel. Tato činidla vytvořila na některých místech vláken tenkou vrstvu, která zvýšila adhezi k polymerní matrici. Tento jev lze pozorovat i na fotografiích z mikroskopické analýzy (Obr. 52-54).

Částečnému provázání s polymerní matricí nasvědčuje i průběh tahových křivek vzorků. Náhlý pokles síly z maximální hodnoty odpovídá porušení chemických vazeb mezi vlákny a matricí. V dalším průběhu se již uplatňuje pouze třecí síla mezi materiály, která pozvolna klesá při postupném vytahování svazku vláken z disku. Test končí v momentě poklesu síly na hodnotu poloviny maximální síly (dle nastavení testu, kap. 3.3.3).

4.2.3 Vlákná upravená depozicí tenké vrstvy plazmového polymeru



Obr. 38: Tahové křivky vzorků vyrobených z vláken upravených depozicí plazmového polymeru; série 1

Tabulka 9: Vyhodnocení tahových křivek (Depozice plazmového polymeru; série 1)

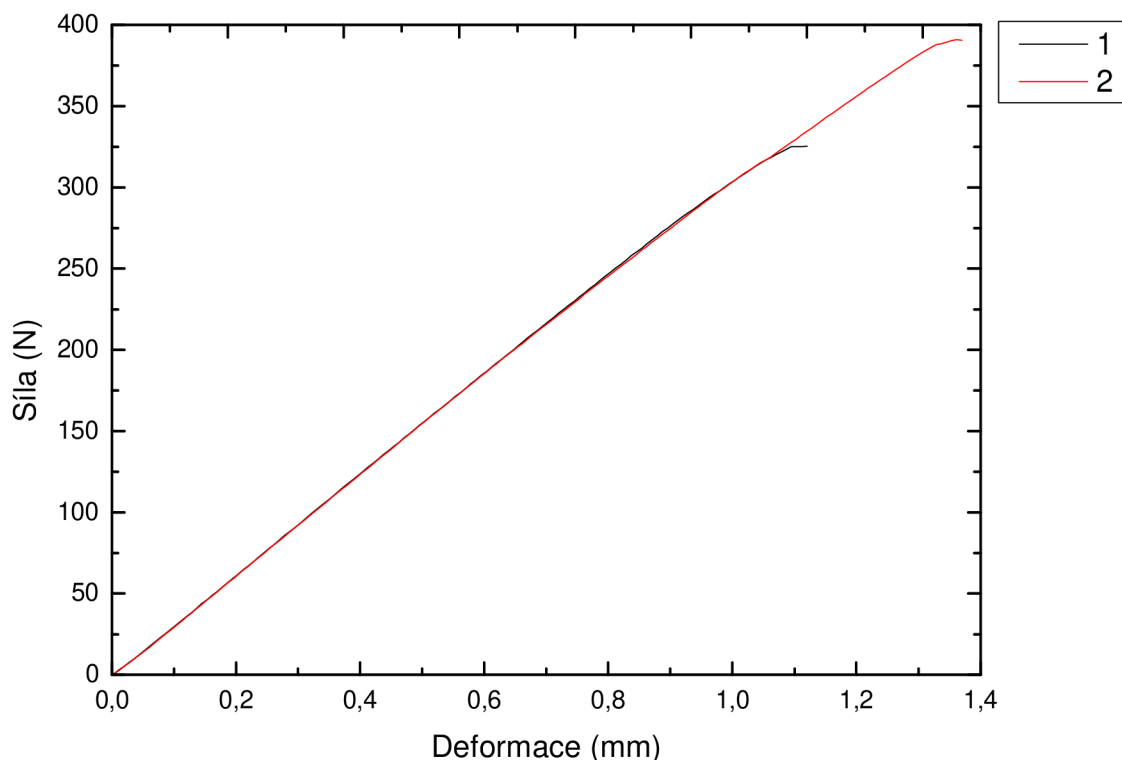
č. vzorku	h (mm)	F (N)	F/h (N/mm)	σ (MPa)
1	5,20	306	59	20,8
2	5,06	221	44	15,4

Na Obr. 38 jsou znázorněny tahové křivky vzorků, pro jejichž výrobu byla použita první série vláken povrchově upravených depozicí plazmového polymeru.

Hodnota síly vztažená k výšce polymerního disku na mezi pevnosti je 59 N/mm u vzorku č. 1 a 44 N/mm u vzorku č. 2.

U vzorku č. 1 došlo při síle 175 N k prasknutí plochého polymerního tělíska v horní čelisti zkušebního zařízení, což se na tahové křivce projevilo mírným poklesem síly. Test potom pokračoval v předchozím trendu.

Tahová křivka vzorku č. 2 má viditelně menší směrnicí ve srovnání se směrnicí vzorku č. 1 i směrnicemi vzorků v ostatních depozičních sériích. Hodnota síly na mezi pevnosti je u tohoto vzorku také velice nízká. Mohlo by to být způsobeno neopatrnou manipulací se svazkem v době po depozici plazmového polymeru, nebo při samotné přípravě vzorku kompozitu. U vzorku č. 3 došlo při tahové zkoušce k prasknutí svazku vláken, proto zde není jeho tahová křivka uvedena.



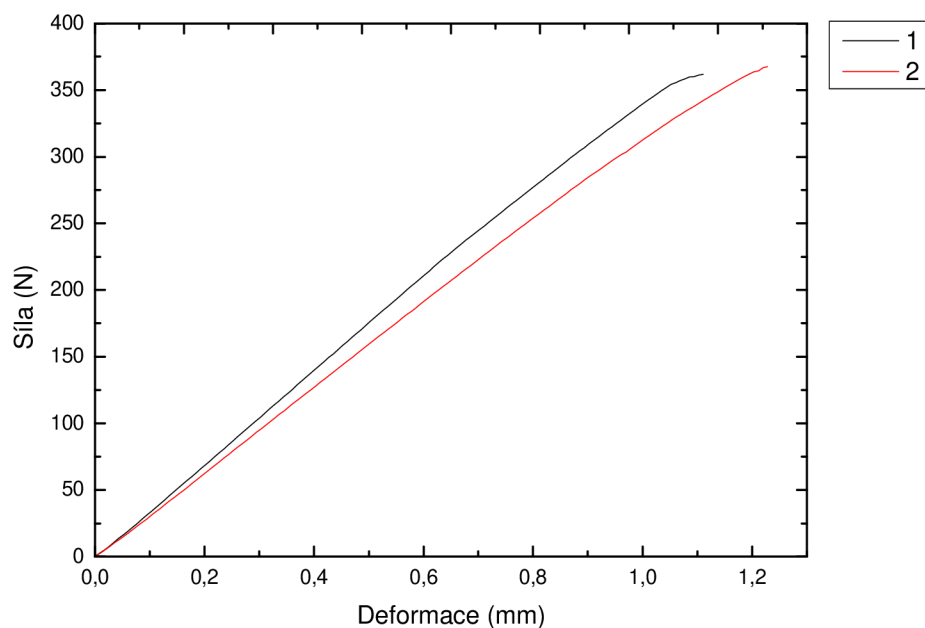
Obr. 39: Tahové křivky vzorků vyrobených z vláken upravených depozicí plazmového polymeru; série 2

Tabulka 10: Vyhodnocení tahových křivek (Depozice plazmového polymeru; série 2)

č. vzorku	h (mm)	F (N)	F/h (N/mm)	σ (MPa)
1	5,23	325	62	22,0
2	5,45	391	72	25,4

Na Obr. 39 jsou znázorněny tahové křivky vzorků, pro jejichž výrobu byla použita druhá série vláken povrchově upravených depozicí plazmového polymeru.

Hodnota síly vztaheně k výšce polymerního disku na mezi pevnosti je 62 N/mm u vzorku č. 1 a 72 N/mm u vzorku č. 2. U vzorku č. 3 opět došlo při tahové zkoušce k prasknutí svazku vláken, proto zde není jeho tahová křivka uvedena.



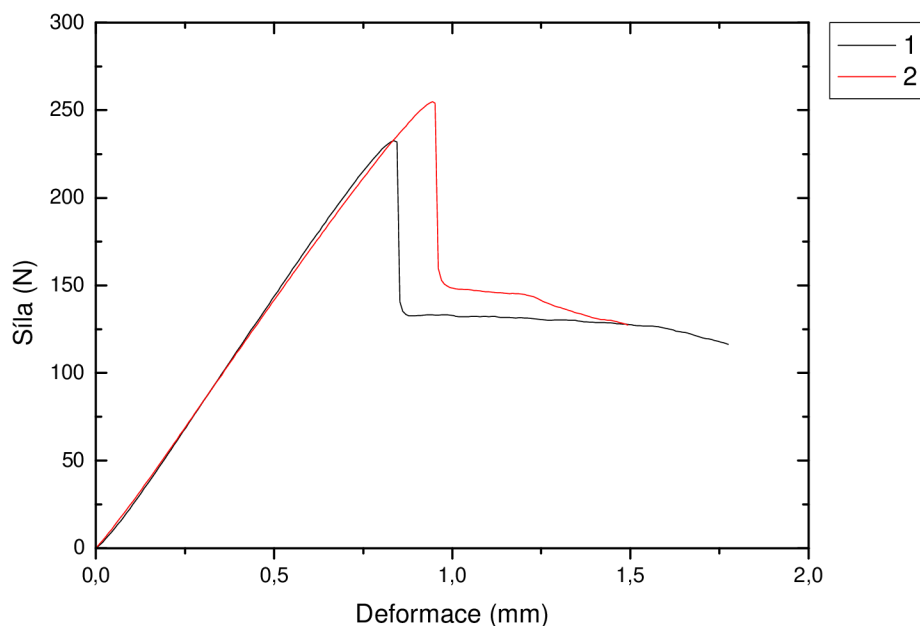
Obr. 40: Tahové křivky vzorků vyrobených z vláken upravených depozicí plazmového polymeru; série 3

Tabulka 11: Vyhodnocení tahových křivek (Depozice plazmového polymeru; série 3)

č. vzorku	h (mm)	F (N)	F/h (N/mm)	σ (MPa)
1	5,10	362	71	25,1
2	5,04	369	73	25,9

Na Obr. 40 jsou znázorněny tahové křivky vzorků, pro jejichž výrobu byla použita třetí série vláken povrchově upravených depozicí plazmového polymeru.

Hodnota síly vztažené k výšce polymerního disku na mezi pevnosti je 71 N/mm u vzorku č. 1 a 73 N/mm u vzorku č. 2. U vzorku č. 3 opět došlo při tahové zkoušce k prasknutí svazku vláken, proto zde není jeho tahová křivka uvedena.



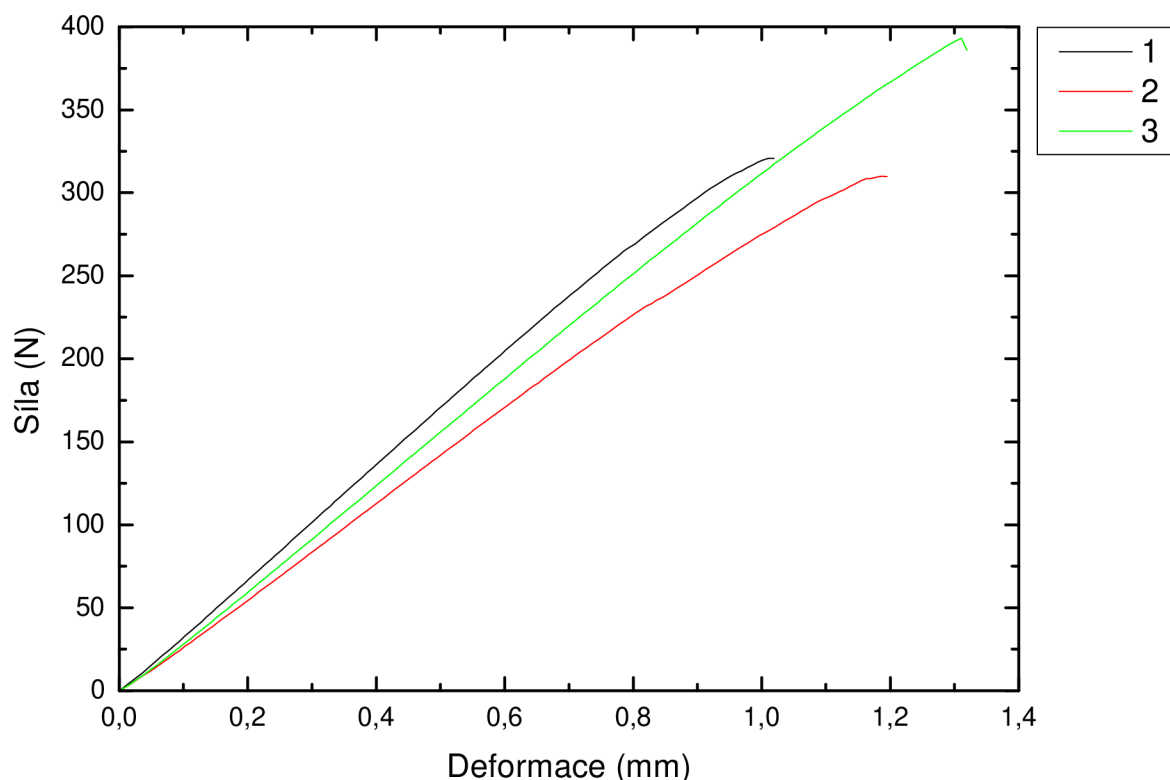
Obr. 41: Tahové křivky vzorků vyrobených z vláken upravených depozicí plazmového polymeru; série 4

Tabulka 12: Vyhodnocení tahových křivek (Depozice plazmového polymeru; série 4)

č. vzorku	h (mm)	F (N)	F/h (N/mm)	σ (MPa)
1	5,03	232	46	16,3
2	5,09	255	50	17,7

Na Obr. 41 jsou znázorněny tahové křivky vzorků, pro jejichž výrobu byla použita čtvrtá série vláken povrchově upravených depozicí plazmového polymeru.

Průběh tahových křivek vzorků této série je velice podobný tahovým křivkám vzorků vyrobených z vláken bez povrchové úpravy (Obr. 37). Dokonce zde došlo k mírnému poklesu maximální síly ve srovnání s neupravenými vlákny. Hodnota síly vztažené k výšce polymerního disku na mezi pevnosti je 46 N/mm u vzorku č. 1 a 50 N/mm u vzorku č. 2. Vzorek č. 3 se nepodařilo vyrobit, protože při vytvrzování pryskyřice došlo k vysunutí zatíženého svazku z lukoprenové formy. Polymerní tělíčko tak na svazku nebylo připraveno.



Obr. 42: Tahové křivky vzorků vyrobených z vláken upravených depozicí plazmového polymeru; série 5

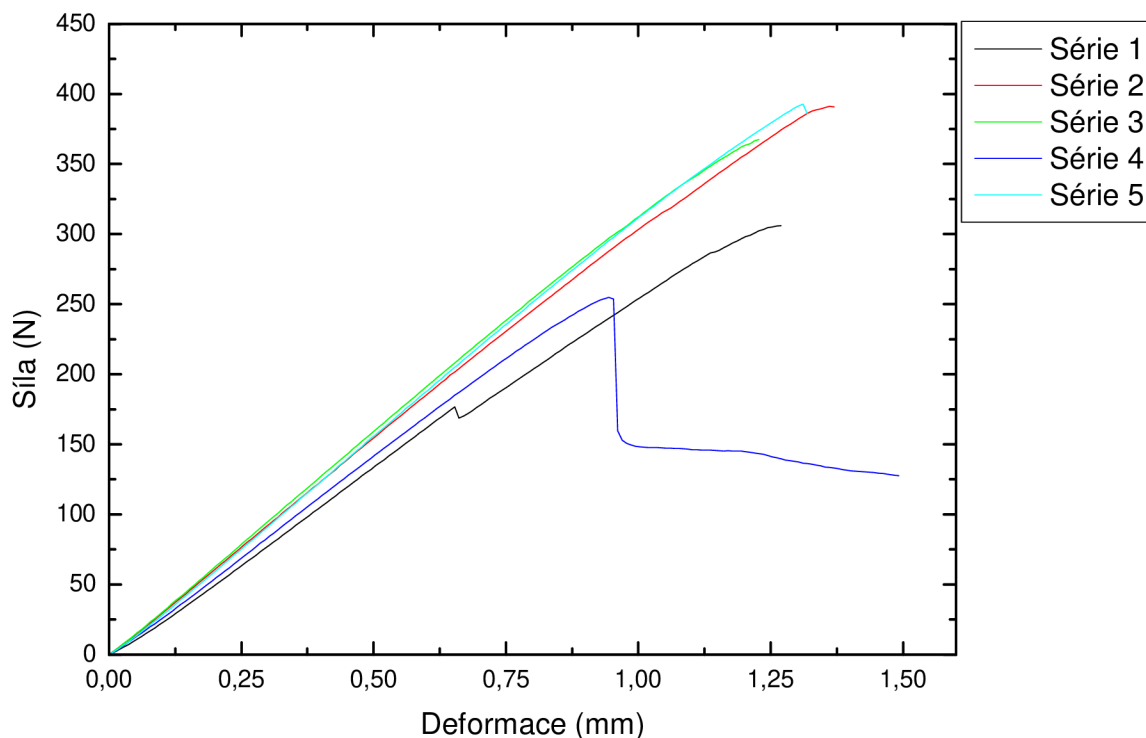
Tabulka 13: Vyhodnocení tahových křivek (Depozice plazmového polymeru; série 5)

č. vzorku	h (mm)	F (N)	F/h (N/mm)	σ (MPa)
1	5,12	320	62	22,1
2	5,14	310	60	21,3
3	5,30	392	74	26,2

Na Obr. 42 jsou znázorněny tahové křivky vzorků, pro jejichž výrobu byla použita pátá série vláken povrchově upravených depozicí plazmového polymeru.

Hodnota síly vztažená k výšce polymerního disku na mezi pevnosti je 62 N/mm u vzorku č. 1, 60 N/mm u vzorku č. 2 a 74 N/mm u vzorku č. 3.

4.2.4 Srovnání tahových křivek vzorků s různě upravenými vlákny

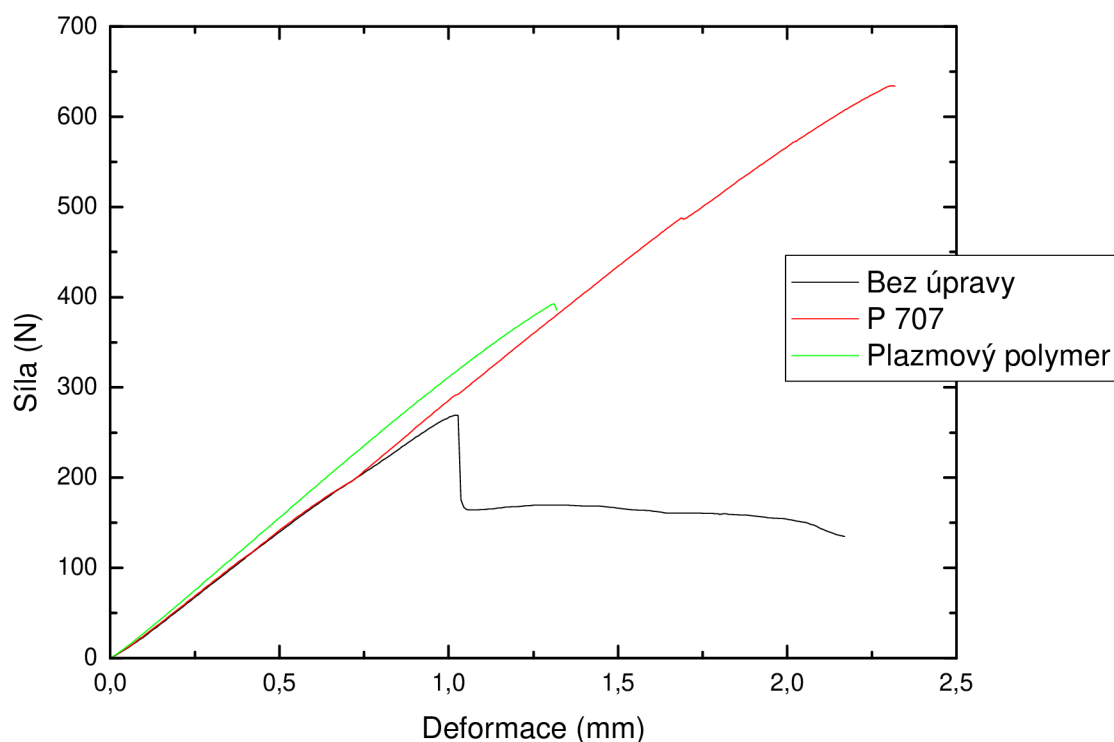


Obr. 43: Srovnání tahových křivek vzorků vyrobených z vláken upravených depozicí plazmového polymeru při různých depozičních podmínkách

Tabulka 14: Vyhodnocení tahových křivek (Depozice plazmového polymeru; série 1 až 5)

Série	h (mm)	F (N)	F/h (N/mm)	σ (MPa)
1	5,20	306	59	20,8
2	5,45	391	72	25,4
3	5,04	369	73	25,9
4	5,09	255	50	17,7
5	5,30	392	74	26,2

Ze srovnání tahových křivek vzorků, kde byla použita vlákna upravená depozicí plazmového polymeru při různých depozičních podmínkách vyplývá, že nejlepší adhezi k matrici vykazují vlákna z druhé, třetí a páté depoziční série. Naopak nejslabší adheze k matrici se projevila u vláken ze čtvrté depoziční série.



Obr. 44: Srovnání tahových křivek vzorků vyrobených z neupravených vláken, komerčně upravených vláken a vláken upravených depozicí plazmového polymeru

Tabulka 15: Vyhodnocení tahových křivek (Bez úpravy, P707, depozice plazmového polymeru)

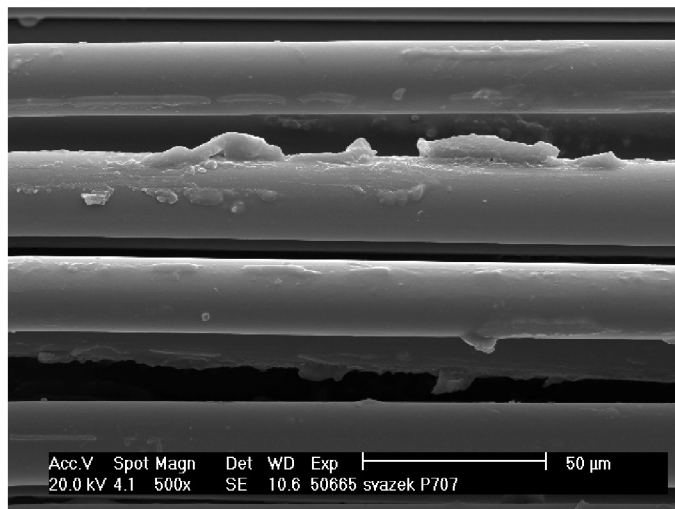
Povrchová úprava	h (mm)	F (N)	F/h (N/mm)	σ (MPa)
Bez úpravy	5,11	269	53	18,6
P 707	4,91	634	123	43,5
Plazmový polymer	5,30	392	74	26,2

Pro srovnání byly v případě neupravených a komerčně upravených vláken vybrány tahové křivky, jejichž hodnota maximální síly se blížila střední hodnotě v rámci dané série. Tahová křivka vláken upravených plazmovou polymerací odpovídá třetímu vzorku z páté deponiční série, kde byla adheze k pryskyřici nejsilnější.

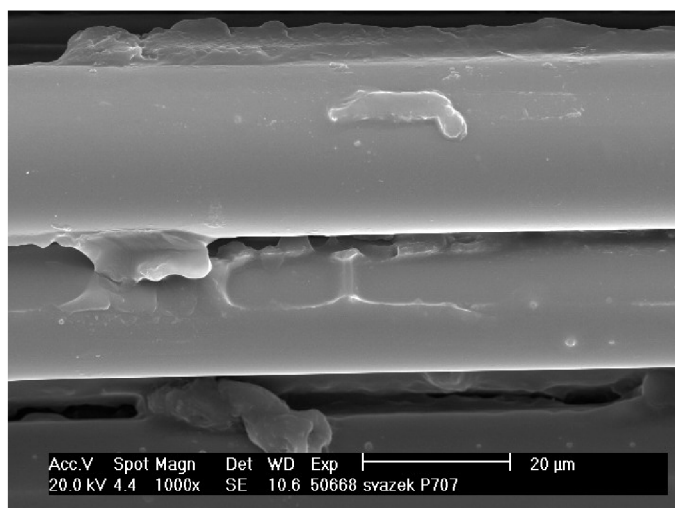
Z grafu vyplývá, že nejsilnější adhezi k matrici vykazují komerčně upravená vlákna (123 N/mm). Nejslabší adheze se projevila u neupravených vláken (53 N/mm). Nejlepší dosažený výsledek adheze vláken upravených plazmovou polymerací je síla 74 N/mm, tedy asi 60 % ve srovnání s komerčně upravenými vlákny.

4.3 Mikroskopická analýza

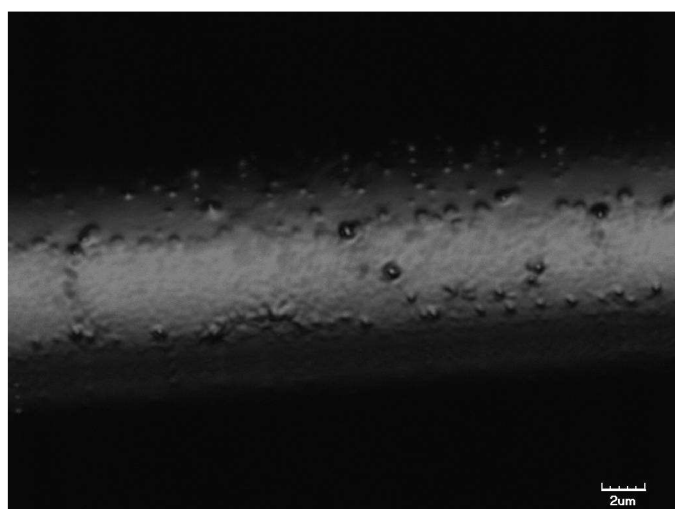
4.4.1 Komerčně upravená vlákna



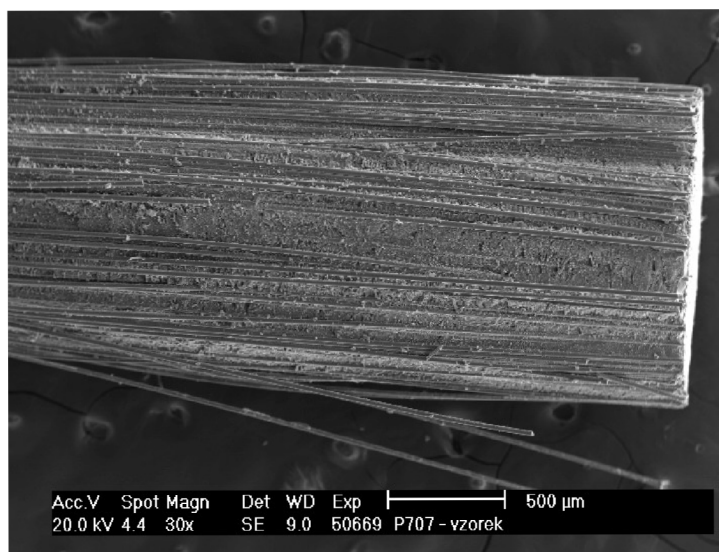
Obr. 45: SEM – Morfologie povrchu vláken



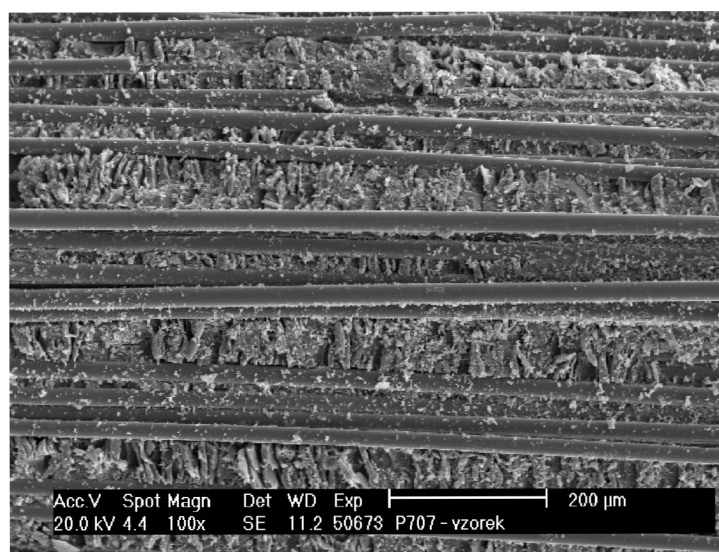
Obr. 46: SEM – Morfologie povrchu vláken



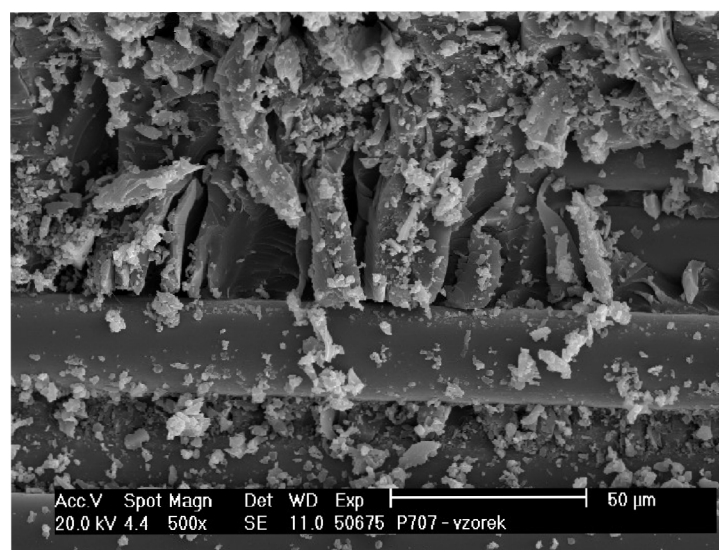
Obr. 47: CLSM – Morfologie povrchu vláken



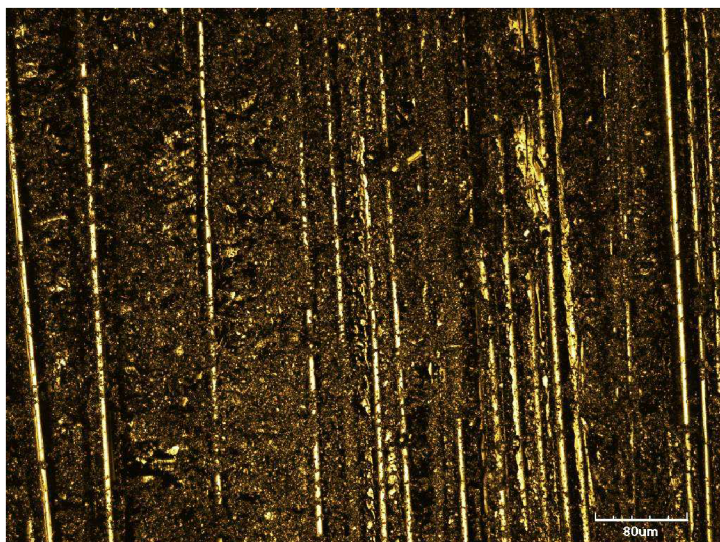
Obr. 48: SEM – Svazek vláken vytržený z polymerního disku



Obr. 49: SEM – Svazek vláken vytržený z polymerního disku

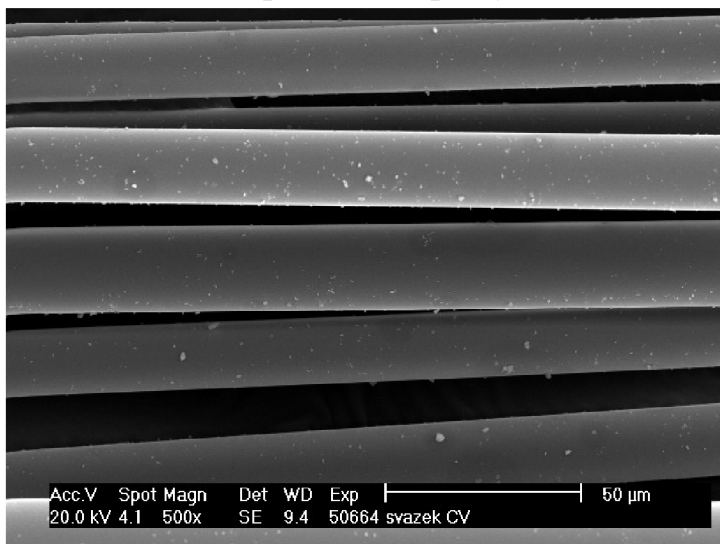


Obr. 50: SEM – Detail na svazek vláken vytržený z polymerního disku

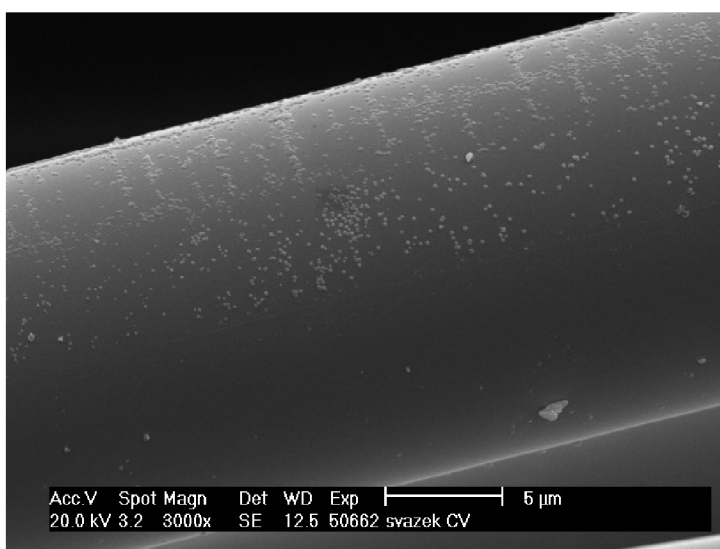


Obr. 51: CLSM – Vnitřní část polymerního disku po vytržení svazku vláken

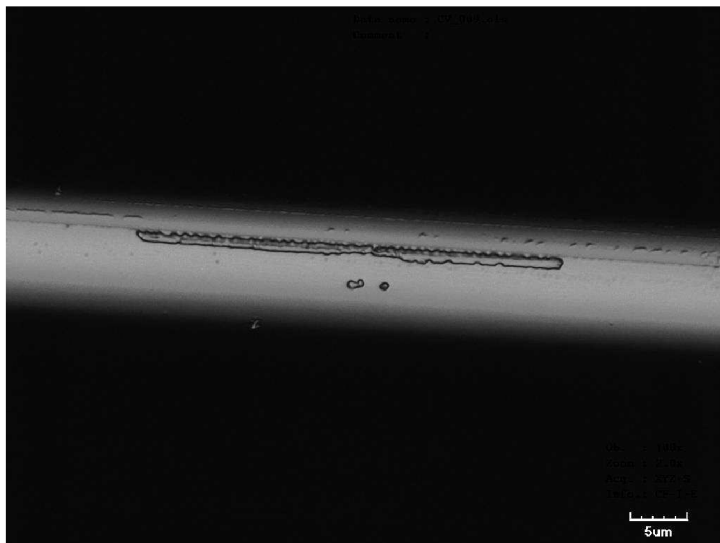
4.4.2 Vlákná bez povrchové úpravy



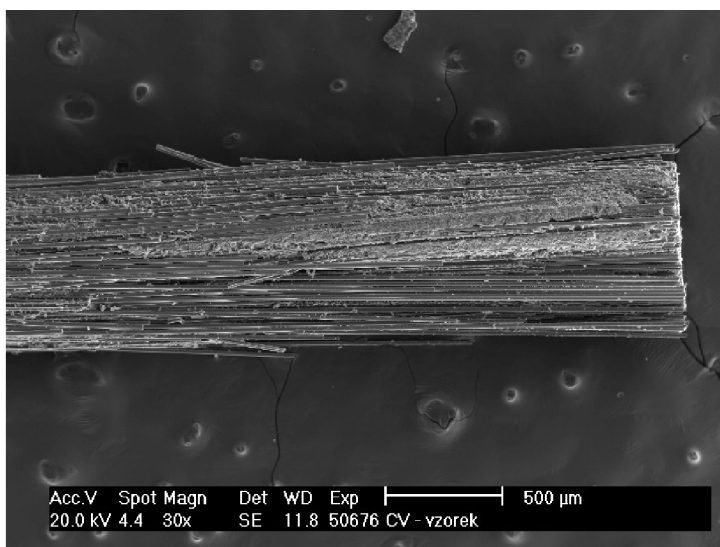
Obr. 52: SEM – Morfologie povrchu vláken



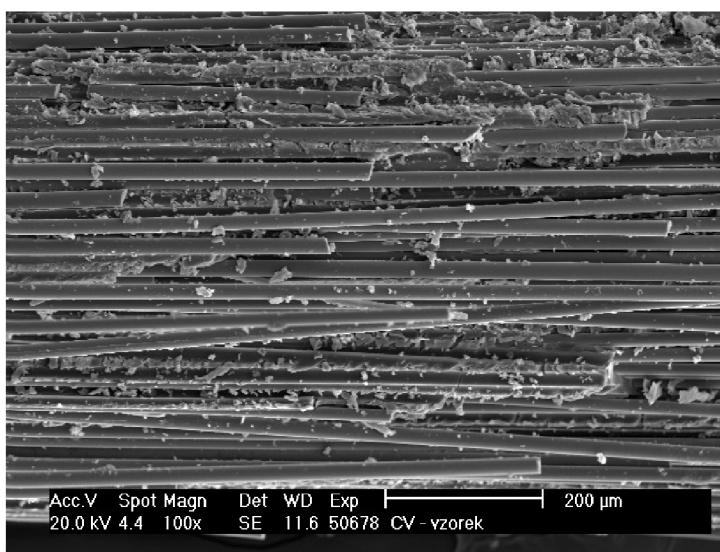
Obr. 53: SEM – Morfologie povrchu vláken



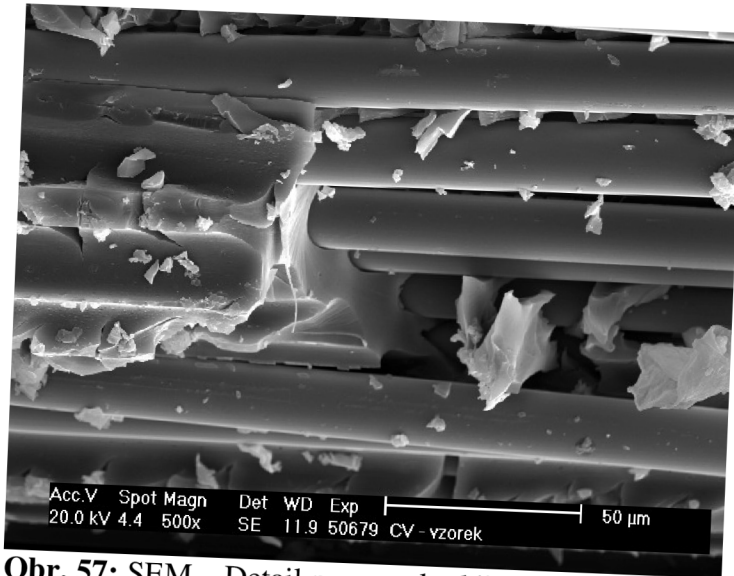
Obr. 54: CLSM – Morfologie povrchu vláken



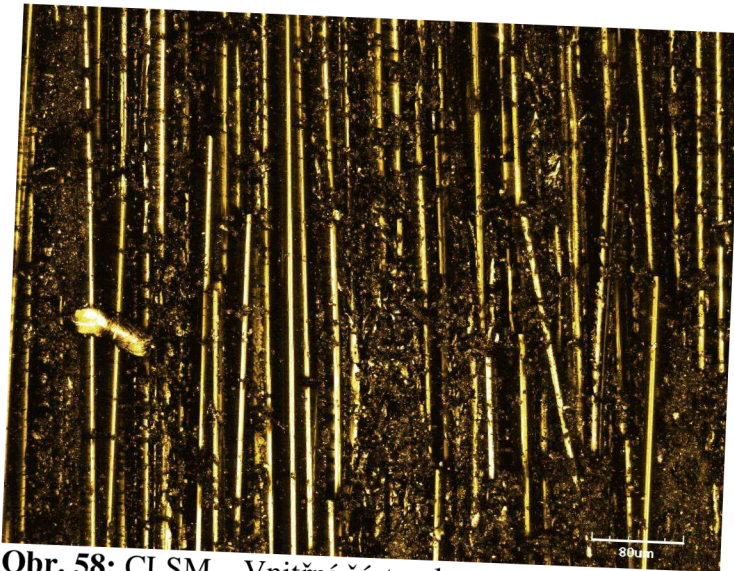
Obr. 55: SEM – Svazek vláken vytržený z polymerního disku



Obr. 56: SEM – Svazek vláken vytržený z polymerního disku

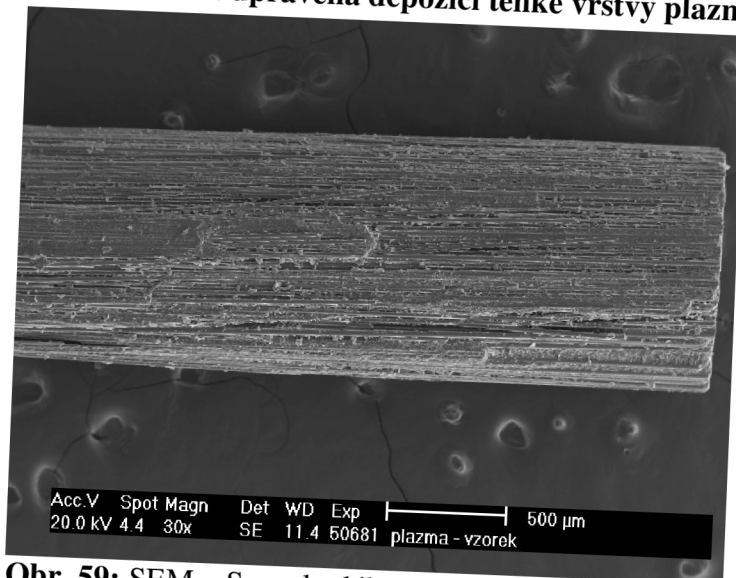


Obr. 57: SEM – Detail na svazek vláken vytržený z polymerního disku

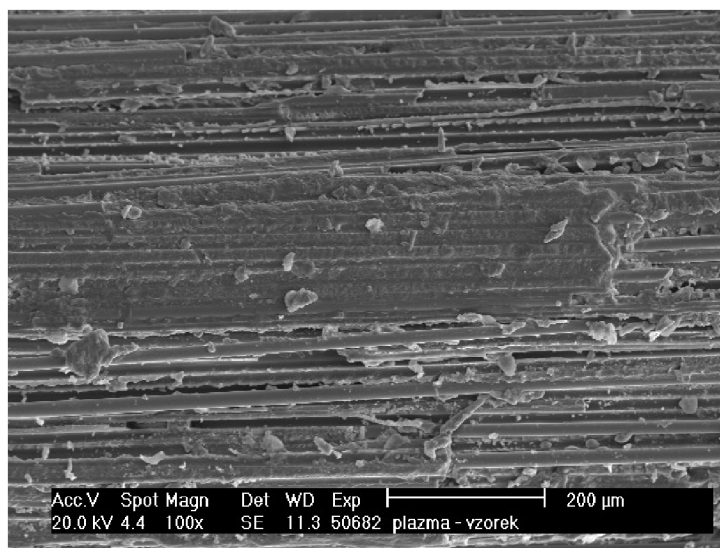


Obr. 58: CLSM – Vnitřní část polymerního disku po vytržení svazku vláken

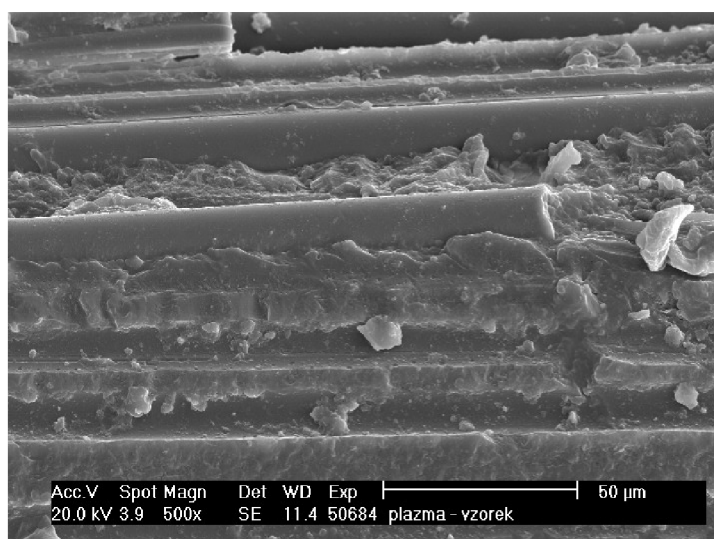
4.4.3. Vlákna upravená deposicí tenké vrstvy plazmového polymeru



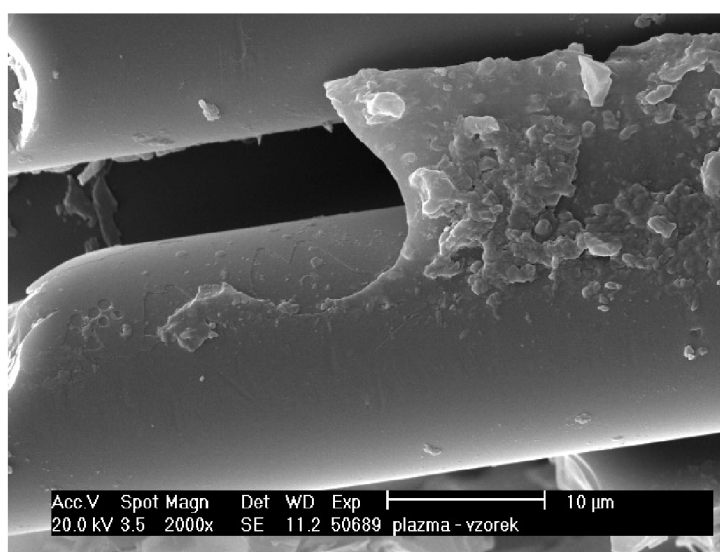
Obr. 59: SEM – Svazek vláken vytržený z polymerního disku



Obr. 60: SEM – Svazek vláken vytržený z polymerního disku



Obr. 61: SEM – Detail na svazek vláken vytržený z polymerního disku



Obr. 62: SEM – Detail na svazek vláken vytržený z polymerního disku

Obr. 45 - 47 ukazují morfologii skleněných vláken povrchově upravených komerční úpravou P 707. Vlákná jsou pokryta souvislou vrstvou, která ale nemá všude stejnou tloušťku, jsou na ní patrné nehomogenity.

Svazek vláken vytržený s polymerního disku (Obr. 48) se zdá být poměrně kompaktní, tzn. je dobře spojen matricí. Dobrá adheze k matrici je vidět i na Obr. 49. Povrchová část svazku je prosycena matricí, holá vlákna bez pryskyřice se vyskytují pouze ojediněle v nejokrajovějších místech svazku, kde mohlo dojít k setření pryskyřice vlivem tření při vytržení svazku. Na obr. 50 lze vidět detail porušení matrice při testu. Obr. 51 ukazuje vnitřní část polymerního disku po vytržení svazku vláken. V disku zůstalo určité množství vláken, které byly při testu odtrženy od svazku.

Na Obr. 52 - 54 je znázorněna morfologie vláken bez povrchové úpravy. Na vláknech lze pozorovat nečistoty, které pravděpodobně pochází z vody použité pro úpravu vláken. Tato voda byla kontaminována látkami ze směsi pro komerční úpravu P 707.

Obr. 55 a 56 ukazuje svazek vláken vytržený z polymerního disku. V porovnání se svazkem komerčně upravených vláken (Obr. 49) je mnohem méně prosycen matricí, což vypovídá o špatné adhezi. Je zde také vidět, že řada vláken se při namáhání přetrhla a zůstala v polymerním disku, což lze pozorovat i na Obr. 58. Na Obr. 57 je detailně vidět špatná adheze k matrici, která se od vlákna oddělila bez výrazného rozpraskání, jaké lze pozorovat u komerčně upravených vláken (Obr. 50).

Svazek plazmově upravených vláken vytržený z polymerního disku (Obr. 59 - 60) je poměrně kompaktní. Jeho prosycení matricí je lepší v porovnání s neupravenými vlákny (Obr. 56) a horší v porovnání s komerčně upravenými vlákny (Obr. 49). Porušení matrice je spíše podobné neupraveným, než komerčně upraveným vláknům. Na Obr. 62 lze pozorovat i odloupenou vrstvičku plazmového polymeru

5. ZÁVĚR

V rámci diplomové práce byly připravovány vzorky kompozitního materiálu, pro jejichž přípravu byla použita skleněná vlákna s různou povrchovou úpravou a polyesterová pryskyřice. Vzorek kompozitu pro mechanické testy tvořilo válcové polymerní tělíčko umístěné na svazku skleněných vláken.

Pro nalezení vhodného tvaru a rozměrů vzorku bylo využito výpočtové modelování metodou konečných prvků (FEA). Z modelování vyplynulo, že optimální výška polymerního disku se pohybuje mezi hodnotami 4 až 5 mm. Pod hodnotou výšky válečku 4 mm se výrazně mění síla ve vláknech kompozitu a tomu odpovídající smykové napětí v meridiánovém řezu. Nad hodnotou výšky 5 mm jsou již změny síly, či smykového napětí nepodstatné. Zároveň bylo prokázáno, že ideální hodnota zaoblení vnitřní hrany břitu ocelového přípravku je 1,5 mm. Při této hodnotě je max. redukované napětí v místě přechodu z válečku na pryskyřici obalená vlákna. Pod břitem tedy nehrozí nebezpečí vzniku trhlin, které by mohly ovlivnit porušení kompozitu. Dále bylo dokázáno, že smykové napětí v merid. řezu nezávisí na poloměru zaoblení vnitř. hrany břitu ani na vnitřním průměru břitu, a že síla ve vláknech je téměř nezávislá na vnitřním průměru břitu.

Pro výrobu vzorků kompozitu byla použita vlákna bez povrchové úpravy, vlákna s komerční povrchovou úpravou a vlákna povrchově upravená depozicí plazmového polymeru metodou plazmochemické depozice z plynné fáze (PECVD) za různých depozičních podmínek. Pro posouzení adheze na rozhraní vlákno-matrice byla využita tahová zkouška na univerzálním zkušebním zařízení (Zwick), kde byl svazek vláken vytrháván z polymerního disku.

Z výsledků tahových zkoušek vyplynulo, že nejsilnější adhezi k matrici vykazují komerčně upravená vlákna, přičemž kvalita adheze se snižuje s prodloužením doby mezi výrobou vláken a použitím pro kompozitní materiál. Vyšší rychlost tahového zatížení se projevila mírným zvýšením síly potřebné k porušení kompozitu, ale reprodukovatelnost výsledků zde byla horší. Nejslabší adheze se projevila u neupravených vláken. I zde však byla patrná jistá vazba k matrici z důvodu kontaminace vlákna adhezivními činidly. Vlákna upravená depozicí plazmového polymeru vykazovala sice lepší adhezi k matrici než čistá vlákna, ale ve srovnání s komerčně upravenými vlákny značně zaostávala.

Použitá vlákna a vzorky kompozitů byly analyzovány metodou rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) a konfokální laserové rastrovací mikroskopie (CLSM). Výsledky mikroskopické analýzy jsou v souladu s výsledky tahové zkoušky. Tzn., že největší adheze k matrici je patrná na snímcích komerčně upravených vláken, nižší je adheze vláken upravených depozicí plazmového polymeru a u neupravených vláken je adheze k matrici minimální. Snímky také odhalily kontaminaci povrchu neupravených vláken a nehomogenní morfologii povrchu komerčně upravených vláken.

Závěrem lze říci, že použitá metoda je vhodná k posouzení adheze na rozhraní vlákno-matrice kompozitních materiálů. Je škoda, že se z časových důvodů nepodařilo realizovat dostatek depozic plazmového polymeru, aby bylo dosaženo lepších výsledků s patřičnou statistickou hodnotou. Práce na této problematice však bude nadále pokračovat.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Hull, D., Clyne, T. W.: *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge University Press, Cambridge 1996. ISBN 0-521-38855-4
- [2] *SP Guide to Composites* [online]. Dostupné z: <http://www.gurit.com/downloads.asp?section=000100010037§ionTitle=Brochure+Downloads>. Datum citace: 15.12. 2007
- [3] Tomková, B.: *Vlastnosti vyztužujících vláken*, přednáška z předmětu Kompozity s textilní vyztuží na TU Liberec 2007 [online]
Dostupné z: <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20061113/Prednaska03.pdf>.
Datum citace: 17.12. 2004
- [4] Dwight, D. W.: Glass fiber reinforcements. In: *Comprehensive Composite Materials*, Amsterdam: Elsevier, 2000, Ed. Kelly A., Zweben C. Volume 1. p. 231 – 261. ISBN 0-080437192
- [5] Miracle, D. B., Donaldson, S. L.: *ASM Handbook Volume 21: Composites*, ASM International, OH, USA 2001. ISBN 0-87170-703-9
- [6] Jančář, J: *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Vysoké učení technické v Brně, Brno 2003 ISBN 80-214-2443-5
- [7] Eckgold, G: *Design and Manufacture of Composite Structures*. McGraw-Hill, New York 1994. ISBN 1-85573-051-0
- [8] Čech, V.: *Řízená mezifáze v dlouhovláknových polymerních kompozitech*. XX. Vyztužené plasty (sborník z konference), Karlovy Vary 1999, 98-105.
- [9] Čech, V., Příkryl, R., Bálková, R., Vaněk, J. and Grycová, A.: *The influence of surface modifications of glass on glass fiber/polyester interphase properties*. J. Adhesion Sci. Technol. 17 (2003) 1299-1320,
- [10] Stokes, R. J., Evans, D. F.: *Fundamentals of Interfacial Engineering*. J. Wiley, New York 1997
- [11] Pluddermann, E. P.: *Silane Coupling Agents*. 2nd ed. Plenum press, New York 1991. ISBN 0-306-43473-3
- [12] Madsen, N. B.: *Modification and Characterization of the Interface in Polymer/Inorganic Composites*. Information Service Department, Riso, březen 1999. [online] Dostupné na: <http://www.risoe.dk/rispubl/FYS/fyspdf/ris-r-1113.pdf>. Datum citace: 5.12. 2007
ISBN 87-550-2540-4; 87-550-2541-2
- [13] Inagaki, N.: *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. Lancaster, Technomic Publ., 1996. ISBN 978-1566-76337-0
- [14] Studýnka, J.: *Vliv depozičních podmínek na složení, strukturu a vlastnosti plazmových polymerů připravených z organosilanů*. Brno, 2004. Diplomová práce na přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně. Vedoucí diplomové práce Prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [15] Sigma – Aldrich, informace o produktu [online] Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/318256>
Datum citace: 28.4. 2008
- [16] Veteška, J.: *Plazmatické povrchové úpravy skleněných vláken na bázi organokřemičitanů*. Diplomová práce na Chemické fakultě VUT v Brně. Vedoucí diplomové práce Prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

- [17] Sova, J.: Wettability of Thin Polymer Layers – Effect of Proces Parameters. Brno 2005. Diploma thesis in Brno University of Technology. Supervisor Prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [18] Ondráček, E., Vrbka, J., Janíček, P., Burša, J.: *Mechanika těles. Pružnost a pevnost II.* Vysoké učení technické v Brně, Brno 2003. ISBN 80-214-3260-8
- [19] Plášek, J.: Konfokální mikroskop. Renaissance experimentálních metod. *Vesmír* [online] 1995, září [cit. 3. května 2008]. Dostupné z: <http://www.vesmir.cz/clanek.php3?CID=5053>
- [20] Olympus, informace o produktu [online]. Dostupné z: http://www.olympus.cz/microscopy/26_LEXT_Specifications.htm.
- Datum citace: 1.5. 2008